

Eigenschaften des Phosphorsäure-Polybenzimidazol-Systems in Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen

Anne Majerus

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energie- und Klimaforschung
Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-3)

Eigenschaften des Phosphorsäure- Polybenzimidazol-Systems in Hochtemperatur- Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen

Anne Majerus

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 210

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-947-8

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber
und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
52425 Jülich
Tel.: +49 2461 61-5368
Fax: +49 2461 61-6103
E-Mail: zb-publikation@fz-juelich.de
www.fz-juelich.de/zb

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2014

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 210

D 82 (Diss., RWTH Aachen University, 2014)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-89336-947-8

Vollständig frei verfügbar im Internet auf dem Jülicher Open Access Server (JUWEL)
unter www.fz-juelich.de/zb/juwel

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder
in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder
unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

EIGENSCHAFTEN DES PHOSPHORSÄURE-POLYBENZIMIDAZOL-SYSTEMS IN HOCHTEMPERATUR-POLYMERELEKTROLYT-BRENNSTOFFZELLEN

von Anne Majerus

KURZFASSUNG

Der Brennstoffzelle liegt das Prinzip der direkten Umwandlung von chemischer in elektrische Energie zugrunde. Je nach Anwendung werden dabei unterschiedliche Brennstoffzellentypen eingesetzt. Da in Deutschland keine flächendeckende Wasserstoffinfrastruktur existiert, wird aktuell an Brennstoffzellentypen geforscht, die mit reformierten Kohlenwasserstoffen betrieben werden können. Dazu gehört die Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle.

In Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen werden mit Phosphorsäure dotierte Polymermembranen als Elektrolyt eingesetzt. Diese besitzen gegenüber den herkömmlichen, sulfonbasierten Polymerelektrolyten den Vorteil, dass sie nicht kontinuierlich von außen befeuchtet werden müssen und die Zelle daher bei höheren Temperaturen betrieben werden kann. Die Phosphorsäure tritt in Wechselwirkung mit dem Polymer und beeinflusst dadurch die Eigenschaften der Membran. Die Zusammensetzung der Phosphorsäure ist jedoch abhängig von der Temperatur und vom Wasserdampfpartialdruck. Das Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung des Einflusses der Wechselwirkung zwischen Polymer und Säure sowie der Zusammensetzung der Säure auf die Eigenschaften des Polymer-Säure-Systems.

Zu diesem Zweck wurden unterschiedliche physikochemische Analysemethoden auf drei verschiedene Probensysteme angewendet: i) die reine Säure, ii) die Säure in Wechselwirkung mit der Membran und iii) die Säure in Wechselwirkung mit der Membran im Brennstoffzellenbetrieb. Die Zusammensetzung der reinen Phosphorsäure sowie der Säure in der Membran bei unterschiedlichen Umgebungsbedingungen wurde thermogravimetrisch untersucht. Leitfähigkeitsmessungen mittels Impedanzspektroskopie ermöglichten die Untersuchung des Einflusses der Umgebungsbedingungen so wie der Zusammensetzung der Säure auf die protonische Leitfähigkeit der dotierten Membran sowohl *ex situ* als auch im Betrieb. Die Wechselwirkung zwischen Säure und Membran wurde mittels Vibrationspektroskopie untersucht. Eine neue Charakterisierungsmethode wurde entwickelt, die es ermöglicht, *in situ* Raman-Spektren des Elektrolyten im Zellbetrieb aufzunehmen und so die Bindungsverhältnisse im Elektrolyten unter dynamischen Betriebsbedingungen zu untersuchen.

Die Anwendung dieser Methoden auf das Polymer-Säure-System führte zu folgenden Erkenntnissen:

- Es existieren zwei verschiedene Arten an Phosphorsäuremolekülen in der Membran. Es kann zwischen gebundenen und „ungebundenen“ Molekülen unterschieden werden, die die Eigenschaften des Elektrolyten auf unterschiedliche Art beeinflussen.
- Die Wechselwirkung zwischen Säure und Polymer beeinflusst das Verhalten der Säure in der Membran. Da die Säure durch Wasserstoffbrückenbindungen an das Polymer gebunden ist, müssen diese Bindungen gelöst werden, bevor die Orthophosphorsäure kondensieren kann. Des Weiteren ist die Dehydratisierung der Säure durch die Polymerstruktur sterisch gehemmt.
- Die Dehydratisierung der Phosphorsäure zeigt einen Einfluss auf die protonische Leitfähigkeit des Elektrolyten. Die Wasserproduktion an der Kathode und das Crossover von Wasserstoff und Luft verhindern jedoch eine komplette Dehydratisierung der Phosphorsäure im Zellbetrieb. Der Dehydratisierungsprozess der Phosphorsäure ist reversibel.

PROPERTIES OF THE PHOSPHORIC ACID-POLYBENZIMIDAZOLE-SYSTEM IN HIGH TEMPERATURE POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELLS

by Anne Majerus

ABSTRACT

The principle of a fuel cell is the direct conversion from chemical to electrical energy. Depending on the application, different fuel cell types are used. As there is no extensive hydrogen infrastructure in Germany, research is currently focused on fuel cell types that can be operated with reformed hydrocarbons. This includes the high temperature polymer electrolyte fuel cell.

In high temperature polymer electrolyte fuel cells, phosphoric acid doped polymer membranes are used as electrolyte. Compared to conventional sulfonated polymer electrolytes, these do not need to be continually hydrated and can thus be operated at higher temperatures. The phosphoric acid interacts with the polymer and influences the properties of the membrane. However, the composition of the phosphoric acid is dependent on the temperature and the water vapour pressure. The aim of this work was the examination of the influence of the interaction between acid and polymer as well as the composition of the acid on the properties of the acid-base-system.

To this end, different physico-chemical analysing methods were used on three different sample systems: i) the pure acid, ii) the acid interacting with the membrane, and iii) the acid interacting with the membrane in the fuel cell under operating conditions. The composition of the pure acid as well as the acid in the membrane at different ambient conditions was examined thermogravimetrically. Studies of the conductivity using impedance spectroscopy provided an investigation of the influence of the ambient conditions as well as the acid composition on the proton conductivity of the doped membrane *ex situ* as well as under operating conditions. The interaction between acid and membrane was examined by vibrational spectroscopy. A new characterisation method that allowed the recording of *in situ* Raman spectra of the electrolyte under operating conditions was developed, thus enabling the examination of the binding characteristics in the electrolyte under dynamic operating conditions.

The application of these methods on the polymer-acid-system led to the following findings:

- Two different types of phosphoric acid molecules can be distinguished in the membrane, bound and „unbound“ molecules. They influence the properties of the electrolyte in different ways.
- The interaction between acid and polymer influences the properties of the acid in the membrane. As the acid is bound by hydrogen bonds to the polymer, these bonds must be broken before the condensation of the orthophosphoric acid can start. Furthermore, the dehydration of the acid is sterically hindered by the polymer structure.
- The dehydration of the phosphoric acid has an influence on the proton conductivity of the electrolyte. However, the water production at the cathode and the crossover of hydrogen and air prevent a complete dehydration of the phosphoric acid in the fuel cell. The dehydration process of phosphoric acid is reversible.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Ziel dieser Arbeit	2
2	Grundlagen	5
2.1	Die Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle	5
2.2	Der Elektrolyt in der HT-PEFC	9
2.2.1	Phosphorsäure	9
2.2.2	Das System Phosphorsäure-Polymer	13
3	Messmethoden	19
3.1	Thermogravimetrische Analyse	19
3.1.1	Funktionsweise	19
3.1.2	Thermogravimetrische Analyse in der Brennstoffzellenforschung	20
3.2	Elektrochemische Impedanzspektroskopie	22
3.2.1	Funktionsweise	22
3.2.2	Impedanzspektroskopie in der Brennstoffzellenforschung	23
3.3	Vibrationsspektroskopie	25
3.3.1	Funktionsweise der Infrarot-Spektroskopie	25
3.3.2	Funktionsweise der Raman-Spektroskopie	26
3.3.3	Vibrationsspektroskopie in der Brennstoffzellenforschung	28
4	Experimentelle Durchführung	33
4.1	Probenpräparation	33
4.1.1	Dotierung der Membran	33
4.1.2	Herstellung der Gasdiffusionselektroden	34
4.1.3	Zellzusammenbau	35
4.2	Durchführung der <i>ex situ</i> Experimente	37
4.2.1	Thermogravimetrische Analyse	37
4.2.2	Impedanzspektroskopie	37
4.2.3	Vibrationsspektroskopie	38
4.3	Durchführung der <i>in situ</i> Experimente im Brennstoffzellenbetrieb	39
4.3.1	Brennstoffzellenbetrieb	39
4.3.2	<i>In situ</i> Impedanzspektroskopie	40
4.3.3	<i>In situ</i> Raman-Spektroskopie	40
4.4	Fehlerbetrachtung	45
5	Physikochemische Eigenschaften des Phosphorsäure-ABPBI-Systems	47
5.1	Zusammensetzung der Phosphorsäure	47
5.1.1	Zusammensetzung der reinen Phosphorsäure	47
5.1.2	Zusammensetzung der Phosphorsäure in der Membran	53
5.2	Leitfähigkeit der dotierten ABPBI-Membran	63
5.3	Leitfähigkeit des Elektrolyten im Betrieb	69

6	Wechselwirkung zwischen Phosphorsäure und Membran	75
6.1	Bindung zwischen Phosphorsäure und Membran	75
6.1.1	Infrarot-Spektroskopie	75
6.1.2	Raman-Spektroskopie	80
6.2	<i>In situ</i> Raman-Messungen am Elektrolyten im Zellbetrieb	87
7	Diskussion der Ergebnisse	97
7.1	Einfluss der Wechselwirkung zwischen Säure und Polymer auf die Zusammen- setzung der Phosphorsäure	98
7.2	Entwicklung einer neuen Charakterisierungsmethode	105
8	Zusammenfassung	107
	Literaturverzeichnis	109
A	Anhang	121
A.1	Diskussion des Dotierungsgrades	121
A.2	Bestimmung der thermogravimetrischen Heizrate	125
A.3	Raman-Untersuchungen an PBI	127
	Abkürzungsverzeichnis	131
	Abbildungsverzeichnis	134
	Tabellenverzeichnis	137

1 Einleitung

Das Prinzip der Brennstoffzelle, also die direkte Umwandlung von chemischer in elektrische Energie, wurde in den 30er Jahren des 19. Jahrhunderts von Schönbein und Grove vorgestellt [1, 2]. Zu den ersten Anwendungen von Brennstoffzellen gehörten die Gemini-Raumfahrt-Missionen der NASA in den 1960er Jahren, bei denen die Energieversorgung an Bord durch Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen von General Electric gewährleistet wurde [3]. Mittlerweile sind unterschiedliche mobile Anwendungen für Brennstoffzellen in Betracht gezogen worden. Die deutsche Marine besitzt hochmoderne U-Boote, die mittels Brennstoffzellen angetrieben werden [4]. Kleine Brennstoffzellensysteme können die Stromversorgung in mobilen Endgeräten wie Laptops oder Handys übernehmen [5]. Auch in der Verkehrs- und Luftfahrttechnik wird der Einsatz von Brennstoffzellen erprobt. Mehrere Auto-Hersteller haben Prototypen von Brennstoffzellenfahrzeugen vorgestellt, darunter der Honda FCX Clarity [6] und der Opel HydroGen4 [7]. Brennstoffzellen sollen in Zukunft in der Bordstromerzeugung in Lastkraftwagen und Flugzeugen angewendet werden [8, 9].

Je nach Anwendung werden unterschiedliche Brennstoffzellentypen eingesetzt. Aufgrund ihres hohen Wirkungsgrads eignet sich zum Beispiel die Festoxid-Brennstoffzelle besonders gut für leistungsstarke stationäre Anwendungen [10], während die Direktmethanol-Brennstoffzelle, deren Brennstoff sich leicht nachfüllen lässt, bevorzugt in kleinen, mobilen Endgeräten eingesetzt wird [5]. Noch hat sich die Brennstoffzellentechnologie nicht flächendeckend durchsetzen können. Obwohl Brennstoffzellenanwendungen vereinzelt schon im Handel erhältlich sind [11], besteht in einigen Bereichen noch vermehrter Forschungsbedarf. Dazu gehören unter anderem die Verbesserung der Langzeitstabilität der Brennstoffzellen und die Entwicklung kostengünstiger Materialien. In Deutschland existiert zudem keine flächendeckende Wasserstoffinfrastruktur. Diese ist jedoch nötig um den Absatz an wasserstoffbetriebenen Anwendungen zu steigern und die Wirtschaftlichkeit der Brennstoffzelle zu garantieren. Aktuell wird daher an Brennstoffzellentypen geforscht, die mit reformierten Kohlenwasserstoffkraftstoffen betrieben werden können.

Dazu gehört die Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (*high temperature polymer electrolyte fuel cell*, HT-PEFC). Diese gilt als Weiterentwicklung der weit verbreiteten Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle und der Phosphorsäure-Brennstoffzelle und kann aufgrund ihres Polymer-Säure-Elektrolyten bei Temperaturen von 140 bis 180 °C betrieben werden. Aufgrund der höheren Betriebstemperaturen gegenüber der Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle zeichnet sich die HT-PEFC durch ein einfaches Wassermanagement [12], eine verbesserte Elektrodenkinetik [13] und eine hohe Toleranz gegenüber Verunreinigungen im Brennstoff aus [14]. Sie eignet sich daher optimal zum Betrieb mit reformierten Kohlenwasserstoffen und zum Einsatz in der Bordstromerzeugung in Flugzeugen, Zügen und Lastwagen. Die hohen Temperaturen ermöglichen außerdem eine Anwendung in der Kraft-Wärme-Kopplung [15].

Der Schwerpunkt der aktuellen Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellenforschung liegt bei der Verbesserung der Langzeitstabilität und der Erhöhung der Leistungsdichte. Die Forschung konzentriert sich daher auf folgende Bereiche:

1. Die Verbesserung der Langzeitstabilität der Zelle durch die Erforschung neuer temperatur- und korrosionsresistenter Materialien für alle Brennstoffzellenkomponenten [16].

2. Die Erforschung der Sauerstoffelektrodenkinetik und -alterung, um höhere Leistungsdichten zu erreichen [13].
3. Die Erforschung neuer und existierender Polymer-Säure-Verbindungen zur Verbesserung der protonischen Leitfähigkeit des Elektrolyten [12].

1.1 Ziel dieser Arbeit

Gegenstand dieser Arbeit ist die Erforschung existierender Polymer-Säure-Verbindungen. In Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen werden üblicherweise mit Phosphorsäure dotierte Polybenzimidazole als Elektrolyt eingesetzt. Um die Eigenschaften dieses Elektrolyten zu verstehen und in der Brennstoffzelle optimal zu nutzen, müssen drei unterschiedliche Systeme betrachtet werden: i) die reine Phosphorsäure, ii) die Phosphorsäure in Wechselwirkung mit dem Polymer und iii) die Phosphorsäure in Wechselwirkung mit dem Polymer im Brennstoffzellenbetrieb. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung der Wechselwirkung zwischen der Säure und der Membran und des Einflusses der Zusammensetzung der Phosphorsäure auf die Eigenschaften des Elektrolyten.

- Zuerst muss die Zusammensetzung der reinen Phosphorsäure untersucht werden, die sich in Abhängigkeit der Umgebungsbedingungen ändert [17]. In der vorliegenden Arbeit wird die Zusammensetzung der Säure bei Betriebstemperaturen der HT-PEFC mittels thermogravimetrischer Methoden untersucht.
- Im zweiten Schritt muss untersucht werden, wie sich das Einbringen von Phosphorsäure auf die Eigenschaften des Polymers auswirkt. Dazu muss zum einen erforscht werden, wie sich die Wechselwirkung zwischen Säure und Polymer auf die Zusammensetzung der Säure in der Membran auswirkt, und welchen Einfluss diese auf die protonische Leitfähigkeit des Elektrolyten hat. Zu diesem Zweck werden thermogravimetrische Analysen und elektrochemische Impedanzspektroskopie an mit Phosphorsäure dotierten Membranen durchgeführt. Zum anderen muss die Wechselwirkung zwischen Säure und Membran untersucht werden. Dafür werden in dieser Arbeit vibrationspektroskopische Methoden angewendet, um die Bindungsverhältnisse zwischen Polymer und Säure zu untersuchen.
- Schlussendlich müssen die *ex situ* betrachteten Effekte auch im Brennstoffzellenbetrieb untersucht werden. Die Zusammensetzung der Säure bei dynamischen Betriebsbedingungen wird in dieser Arbeit mittels Impedanz-Spektroskopie erforscht. Zusätzlich wird mit der *in situ* Raman-Spektroskopie eine neue Charakterisierungsmethode entwickelt, um die Wechselwirkung zwischen Säure und Membran im Zellbetrieb zu untersuchen.

Die Arbeit wird folgendermaßen gegliedert:

- In Kapitel 2 werden die theoretischen Grundlagen der Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle erläutert. Anschließend wird der aktuelle Stand der Technik in der Polymerelektrolytforschung aufgezeigt.
- In Kapitel 3 werden die verwendeten Messmethoden erklärt und ihre Anwendung in der Brennstoffzellenforschung besprochen. In Kapitel 4 werden die Präparation der Proben so wie die Messparameter für die unterschiedlichen Experimente beschrieben. Die Entwicklung einer neuen Messzelle und der Messaufbau für die *in situ* Raman-Spektroskopie wird vorgestellt.

- Die Ergebnisse der physikochemischen Messungen an mit Phosphorsäure dotierten Membranen werden in Kapitel 5 vorgestellt. Anhand der thermogravimetrischen Analyse der dotierten Membranen können Aussagen über die Zusammensetzung der Säure in der Membran bei Betriebstemperaturen der HT-PEFC getroffen werden. Impedanzmessungen an dotierten Membranen zeigen den Einfluss dieser Zusammensetzung auf die protonische Leitfähigkeit der dotierten Membran. Diese Aussagen werden anhand von *in situ* Impedanz-Messungen an der laufenden Zelle unter dynamischen Betriebsbedingungen überprüft.
- In Kapitel 6 wird die Wechselwirkung der Säure mit der Membran bei verschiedenen Phosphorsäuregehalten anhand von Infrarot- und Raman-Spektren diskutiert. Mit der *in situ* Raman-Spektroskopie wird eine neue Methode zur Charakterisierung des Elektrolyten im Betrieb vorgestellt.
- In Kapitel 7 werden abschließend die Ergebnisse aus Kapitel 5 und 6 einander gegenübergestellt und diskutiert. Eine kurze Zusammenfassung der Hauptpunkte der Arbeit erfolgt in Kapitel 8.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen der Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle erläutert. Anschließend wird der aktuelle Stand der Technik in der Polymerelektrolytforschung aufgezeigt.

2.1 Die Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle

Eine Brennstoffzelle ist eine galvanische Zelle, die chemische Energie in elektrische Energie umwandelt. Die chemische Energie wird dabei in Form von Brenngasen zugeführt. Die verschiedenen Brennstoffzellentypen können anhand ihres Elektrolyten und ihrer Betriebstemperatur unterschieden werden.

Im Folgenden wird das Prinzip der Brennstoffzelle anhand der Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (*high temperature polymer electrolyte fuel cell*, HT-PEFC) vorgestellt.

Die HT-PEFC wird typischerweise bei 160 °C betrieben. Als Brennstoff auf der Anodenseite werden Wasserstoff oder reformierte Kohlenwasserstoffe eingesetzt, als Oxidant auf der Kathodenseite Sauerstoff oder Luft. Der Aufbau einer HT-PEFC ist schematisch in Abbildung 2.1 dargestellt. Die Endplatten, die die Zelle mechanisch zusammenhalten, sind in diesem Schema nicht abgebildet.

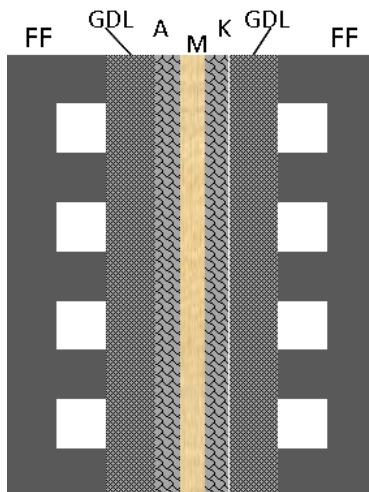


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung einer HT-PEFC (ohne Endplatten). FF: Flowfield, GDL: Gasdiffusionsschicht, A: Anode, K: Kathode, M: Membran.

Die Reaktionsgase werden durch graphitische Strömungsverteiler, die Flowfields (oder Bi-

polarplatten), an die Gasdiffusionsschichten (*gas diffusion layer*, GDL) und weiter an die Membran-Elektroden-Einheit (*membrane electrode assembly*, MEA) geleitet. Die GDLs, die für die gleichmäßige Verteilung der Reaktanden an die MEA sorgen, bestehen aus elektrisch leitendem Vlies oder Papier aus Kohlenstofffasern. Auf die GDL kann zusätzlich eine mikroporöse Schicht (*microporous layer*, MPL) aufgebracht werden. Die MEA ist das Herzstück der Zelle, hier findet die elektrochemische Reaktion statt. Sie besteht aus den anoden- und kathodenseitigen Katalysatorschichten (den Elektroden), die durch eine protonenleitende Elektrolytmembran räumlich voneinander getrennt sind. Die Elektroden können sowohl auf die Membran aufgebracht werden (*catalyst coated membrane*, CCM), als auch auf die GDL. In diesem Fall spricht man von Gasdiffusionselektroden (GDE). Diese werden als Teil der MEA angesehen, die somit aus 7 Lagen besteht: den beiden GDLs, den MPLs, den Katalysatorschichten und der Polymermembran. Die Katalysatorschichten bestehen aus kohlenstoffgeträgertem Platin, dem Polytetrafluoroethylen (PTFE) beigemischt wird. Die protonenleitende Membran verhindert den direkten Austausch von Elektronen und zeichnet sich durch eine hohe thermische, chemische und mechanische Stabilität aus. In der HT-PEFC werden im Allgemeinen mit Phosphorsäure dotierte Polybenzimidazole als Elektrolyt verwendet.

Die elektrochemischen Reaktionen in der Brennstoffzelle laufen an den sogenannten Dreiphasengrenzen der Elektroden ab. Diese bestehen aus einer elektronenleitenden Phase (Kohlenstoff), einer protonenleitenden Phase (Phosphorsäure) und dem Porenraum für die Brenngase [18]. An der Dreiphasengrenze befindet sich zusätzlich Platin, um die dort ablaufenden elektrochemischen Reaktionen zu katalysieren. An der Anode wird Wasserstoff dissoziiert und nach folgender Reaktion oxidiert (*hydrogen oxidation reaction*, HOR)



Die Elektronen werden dem Stromkreis zugeführt, die Protonen wandern durch die protonenleitende Membran auf die Kathode. Dort wird Sauerstoff O_2 zugeführt und nach der Reaktion



reduziert (*oxygen reduction reaction*, ORR). In der Wasserstoff/Sauerstoff-Brennstoffzelle findet die folgende Gesamtreaktion statt:



Die HT-PEFC erhielt in den letzten Jahren in der Forschung vermehrt Aufmerksamkeit, da sie sowohl in mobilen als auch in stationären Anwendungen genutzt werden kann [12, 13, 16, 19]. Die HT-PEFC muss, im Gegensatz zur Niedertemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (*polymer electrolyte membrane fuel cell*, PEMFC), im Betrieb nicht von außen befeuchtet werden um die protonische Leitfähigkeit der Membran aufrecht zu erhalten, so dass sie bei Temperaturen über 100°C betrieben werden kann [20]. Durch die höheren Betriebstemperaturen ergeben sich viele Vorteile gegenüber den Niedertemperatur-Brennstoffzellen, die bei typischen Temperaturen von $60\text{--}90^\circ\text{C}$ arbeiten.

- Aufgrund der größeren Temperaturdifferenz zwischen der Brennstoffzelle und der Umwelt ist bei HT-PEFCs die Wärmeabfuhr begünstigt, das Kühlsystem kann vereinfacht werden. Die Restwärme kann zudem weiter verwendet werden [13].
- In Brennstoffzellen mit Betriebstemperaturen unter 100°C befindet sich je nach Betriebsbedingung bei Umgebungsdruck sowohl flüssiges als auch gasförmiges Wasser. Außerdem muss der Elektrolyt kontinuierlich von außen befeuchtet werden, ohne dass es jedoch zu einer Flutung der Zelle kommt. Diese Bedingungen setzen ein kompliziertes Wassermanagement voraus, das in HT-PEFCs nicht erforderlich ist [12].

- Bei hohen Temperaturen kommt es zu einer geringeren Adsorption von Kohlenmonoxid (CO) auf Platin [21] und die Toleranz gegenüber CO-Vergiftungen des Platin-Katalysators steigt. HT-PEFCs können bis zu 3 % CO im Brennstoff hinnehmen [14]. Dadurch wird es möglich, die Zellen mit reformierten Kohlenwasserstoffen zu betreiben.
- Höhere Temperaturen führen prinzipiell zu einer verbesserten Elektrodenkinetik. Dies gilt speziell für die Sauerstoffreduktionsreaktion, durch die die elektrochemische Kinetik der Brennstoffzelle bestimmt wird [13].
- Gleichzeitig führt die Phosphorsäure jedoch zu einer Hemmung der Sauerstoffreduktionsreaktion. Dies hat mehrere Gründe, zum einen die Phosphatanionenadsorption an Platin [22], zum anderen die niedrige Löslichkeit und Diffusivität von Sauerstoff in Phosphorsäure [23].

Die hohen Temperaturen und die saure Umgebung in der MEA ergeben demnach nicht nur Vorteile. So müssen für alle Zellkomponenten Materialien gefunden werden, die eine hohe thermische, chemische und mechanische Stabilität aufweisen. Im Folgenden werden einige aktuelle Forschungsschwerpunkte angeführt.

1. In den Elektroden der HT-PEFC werden mehrheitlich teure Platinkatalysatoren verwendet, die eine hohe Degradationsrate zeigen [24]. Aktuell wird nach Wegen gesucht, die Platinbeladung der Elektroden bei gleichbleibender Leistung zu reduzieren [25]. Zusätzlich wird an neuen Katalysatoren geforscht. Aufgrund der hohen Temperaturen und der damit verbundenen verbesserten Elektrodenkinetik können auch andere Metalle, wie zum Beispiel Eisen, in HT-PEFCs verwendet werden [26].
2. Die Bipolarplatten in der HT-PEFC sind hohen Temperaturen und einer sauren Umgebung ausgesetzt. Graphitische Bipolarplatten zeichnen sich durch eine hohe Korrosionsbeständigkeit aus, führen jedoch zu einer geringen volumetrischen Leistungsdichte von Stacks. Zurzeit wird an metallischen Bipolarplatten geforscht, die durch Beschichtungen korrosionsresistent werden und leichter und billiger in der Herstellung sind als graphitische Bipolarplatten [27].
3. Ein Großteil der aktuellen Forschung im HT-PEFC-Bereich konzentriert sich auf den Elektrolyten der HT-PEFC. Standardmäßig werden mit Phosphorsäure dotierte, protonenleitende Polymermembranen verwendet. Diese liefern gute Zelleistungen, zeigen jedoch eine hohe Alterung [28]. Es gibt verschiedene Ansätze, um die Langzeitstabilität des Elektrolyten zu verbessern.
 - a) Neue Polymere werden auf ihre Tauglichkeit als Elektrolyt getestet. Dabei werden vor allem die Protonenleitfähigkeit und die thermische Stabilität überprüft [12].
 - b) Mechanischer Druck auf die Membran führt zu Rissen und sehr kleinen Löchern (*pinholes*) und dadurch zu einer beschleunigten Alterung der Zelle. Eine Vernetzung der existierenden Polymermaterialien soll die mechanische Stabilität der Membranen erhöhen und die Zellalterung reduzieren [29, 30].
 - c) Umfassende Untersuchungen der existierenden Säure-Polymer-Systeme verbessern das Verständnis der Systemeigenschaften und führt zu einer optimalen Nutzung der bekannten Materialien [31]. Dadurch kann die Zelleistung deutlich verbessert werden.

2 Grundlagen

In dieser Arbeit soll wie in Punkt 3c beschrieben zum Verständnis des existierenden Polymer-Säure-Systems beigetragen werden. Zu diesem Zweck soll die Wechselwirkung zwischen Membran und Säure, so wie der Einfluss der Phosphorsäure auf die Eigenschaften des Elektrolyten untersucht werden. Im folgenden Kapitel werden daher die Eigenschaften des Elektrolyten in der HT-PEFC näher beschrieben.

2.2 Der Elektrolyt in der HT-PEFC

In der Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle werden mit Säure dotierte Polymermembranen als Elektrolyt verwendet. Am häufigsten wird dabei mit Phosphorsäure dotiertes Polybenzimidazol eingesetzt. Im Folgenden werden erst die Eigenschaften der Phosphorsäure und dann das Polymer-Säure-System behandelt.

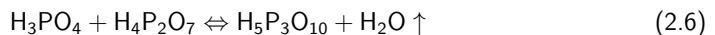
2.2.1 Phosphorsäure

Als Phosphorsäure bezeichnet man im Allgemeinen die dreiprotonige Orthophosphorsäure H_3PO_4 , die aus der Reaktion von Dihosphorpentoxid P_2O_5 mit Wasser gebildet wird:



Aus historischen Gründen wird jedoch meist von Phosphorpentoxid P_2O_5 gesprochen. Je nach Konzentration, Wasserdampfpartialdruck und Temperatur kann sich die Zusammensetzung der Phosphorsäure in der Lösung ändern.

Die Phosphorsäure kann unter bestimmten Bedingungen, abhängig von der Ausgangskonzentration, der Temperatur und dem Wasserdampfpartialdruck, kondensieren und Pyrophosphorsäure $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ oder höhere Polyphosphorsäuren nach folgenden Gleichungen ausbilden:



Jameson untersuchte die Zusammensetzung der Phosphorsäure in Abhängigkeit der Phosphorpentoxidkonzentration [32]. Seine Ergebnisse sind in Abbildung 2.2 dargestellt. Mit zunehmender Konzentration steigt die Anzahl an hochkonzentrierten Phosphorsäurespezies in der Lösung. Ab einer Konzentration von 86 Gewichtsprozent (Gew.-%) P_2O_5 wurden Hinweise auf die Anwesenheit von komplexen Ringstrukturen in der Phosphorsäure gefunden [32].

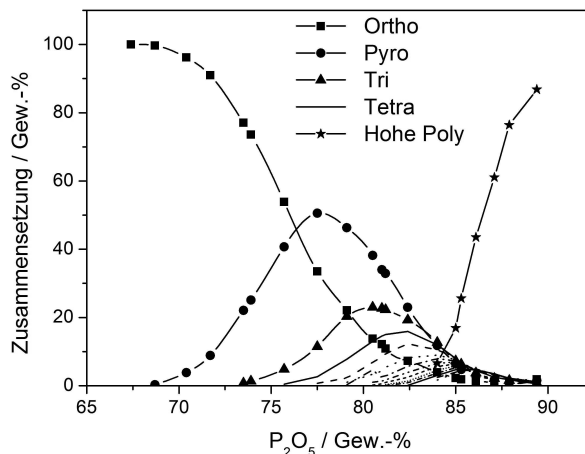


Abbildung 2.2: Zusammensetzung von hochkonzentrierten Phosphorsäurelösungen in Abhängigkeit des P_2O_5 -Gehalts (adaptiert nach [32]).

Jamesons Ergebnisse zeigen, wie schwierig es ist, die exakte Zusammensetzung der Säurespezies einer Lösung anzugeben. Im Folgenden wird daher die Konzentration der Säure in

Gewichtsprozent an Phosphorpentoxid P_2O_5 angegeben, wie in der Literatur üblich. In Tabelle 2.1 sind typische Zusammensetzungen von Phosphorsäure in Gew.-% P_2O_5 und in Molenbrüchen angegeben.

Tabelle 2.1: Einige spezifische Zusammensetzungen von wässriger Phosphorsäure, Angaben in Gew.-% und in Molenbrüchen (nach [17]).

Gew.-% P_2O_5	Gew.-% H_3PO_4	$x(P_2O_5)$	$x(H_3PO_4)$	
61,56	85	0,17	0,52	„konz.“ H_3PO_4
72,42	100	0,25	1	„100 %“ H_3PO_4
79,76	109,79	0,33	-	„100 %“ $H_4P_2O_7$
88,74	122,52	0,5	-	„100 %“ $(HPO_3)_n$

Higgins *et al.* [33] haben die Zusammensetzung von Orthophosphorsäure bei 176 °C in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt. Ihre Ergebnisse sind in Abbildung 2.3a dargestellt. Der Anteil an Orthophosphorsäure nimmt zu Beginn der Messung stark ab, während der Anteil an Pyrophosphorsäure zunimmt. Nach 5 Stunden Heizzeit sind höhere Polyphosphorsäuren in der Säure vorhanden. Da bei Temperaturen um 225 °C nur 0,009 Gew.-% P_4O_{10} in der Dampfphase über der Säurelösung vorhanden sind, kann ein Verdampfen der Säure bei typischen Betriebsbedingungen der HT-PEFC ausgeschlossen werden [34].

MacDonald *et al.* [35] haben die Abhängigkeit der Säurekonzentration vom Wasserdampfpartialdruck p_{H_2O} über der Lösung gemessen. Die Konzentration der Phosphorsäure steigt mit sinkendem Wasserdampfpartialdruck. Schon eine geringe Änderung des Wasserdampfpartialdrucks kann laut Abbildung 2.3b zu einer Änderung der Konzentration der Säure führen.

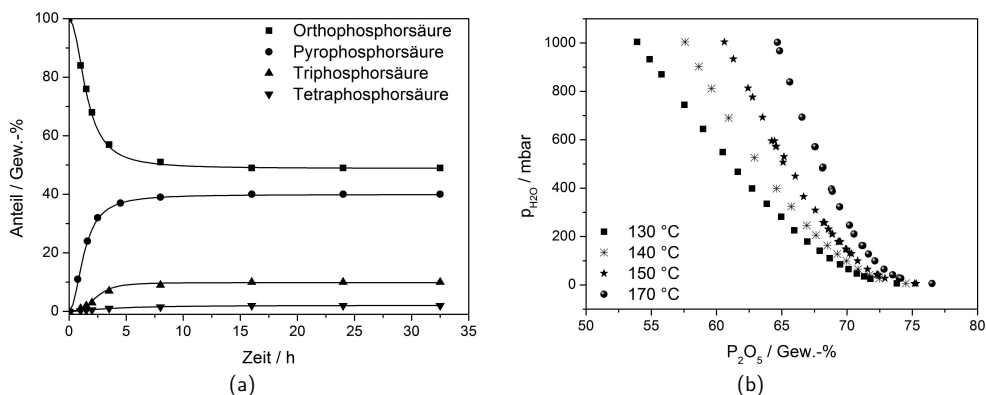
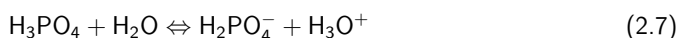


Abbildung 2.3: Zusammensetzung der Orthophosphorsäure in Abhängigkeit a) der Zeit bei 176 °C (adaptiert nach [33]) und b) des Wasserdampfpartialdrucks über der Lösung (adaptiert nach [35]).

Im Allgemeinen wird unter Phosphorsäure eine Lösung aus 85 Gew.-% H_3PO_4 in Wasser verstanden. Diese besteht aus einem molaren Verhältnis zwischen H_3PO_4 und H_2O von 1:1. In wässrigen Lösungen gibt die Phosphorsäure ihre Protonen in 3 Stufen unter Bildung des Oxoniums H_3O^+ an das Wasser ab. Dabei bilden sich Dihydrogenphosphat-, Hydrogenphosphat- und Phosphat-Anionen. In Gleichung 2.7 wird die erste Dissoziationsreaktion beschrieben.

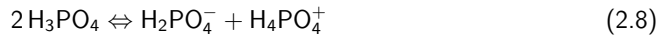


Die entsprechenden Dissoziationskonstanten sind in Tabelle 2.2 angegeben.

Tabelle 2.2: Dissoziationskonstanten K_s für Orthophosphorsäure bei 25 °C (nach [17]).

Gleichgewicht	K_s
$\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$7,5 \cdot 10^{-3}$
$\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$
$\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$	$4,2 \cdot 10^{-13}$

Bei hohen Konzentrationen der Säure (100 % H_3PO_4) kommt es zur Autoprotolyse der Säure in Dihydrogenphosphat und Phosphazidium:



In wässrigen Phosphorsäurelösungen kann Ladung über Protonenmigration oder Anionenmigration transferiert werden. Die Protonen können, abhängig von der Konzentration der Säure, via Umlagerung der Ladung über H_2O -Moleküle und H_3PO_4 -Moleküle (dem sogenannten Sprungmechanismus oder Grotthus-Mechanismus), oder via Vehikel-Mechanismus durch die Migration von H_3O^+ oder H_4PO_4^+ transportiert werden.

Die Protonenmigration via eines Sprungmechanismus ist in Abbildung 2.4 am Beispiel der Phosphorsäure dargestellt. Sie ist generell viel schneller als die Anionenmigration. Daher ist die gemessene Leitfähigkeit von Phosphorsäure größtenteils protonisch mit einer Protonenüberföhrungszahl nahe an 1 [36]. Kernspinresonanz-Studien zeigen, dass im Fall niedriger Konzentrationen die Protonen hauptsächlich zwischen H_2O -Molekülen transferiert werden. Im Fall hoher Konzentrationen erfolgt dieser Transfer eher über H_3PO_4 -Moleküle [36].

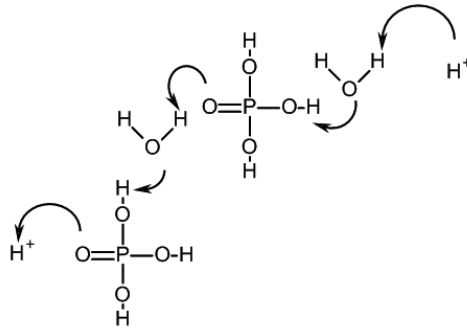


Abbildung 2.4: Protonenleitung via Grotthus-Mechanismus in der Phosphorsäure. Die Pfeile geben die Richtung der Umlagerungen der Bindungen an.

Korte hat Literaturdaten der Leitfähigkeit der Phosphorsäure als Funktion von Zusammensetzung und Temperatur aus [35, 37, 38] zusammengetragen und in einer Graphik vereint [17]. Die Konzentrationen reichten von 0 Gew.-% bis 86 Gew.-% P_2O_5 und die Temperaturen von 25 °C bis 170 °C (siehe Abbildung 2.5).

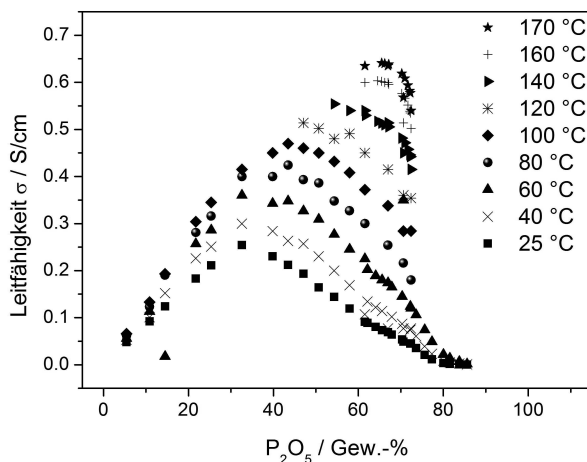


Abbildung 2.5: Spezifische Protonenleitfähigkeit des Systems H_2O/P_2O_5 in Abhängigkeit der Konzentration und der Temperatur (adaptiert nach [17, 35, 37, 38]).

Mit zunehmender Temperatur steigt die Mobilität der Protonen und daher auch die Leitfähigkeit der Phosphorsäure. Bei konstanter Temperatur und steigender Konzentration durchläuft die Leitfähigkeit ein Maximum. Dieses Maximum liegt für eine Temperatur von 25 °C bei ungefähr 33 Gew.-% P_2O_5 , für eine Temperatur von 100 °C bei ungefähr 45 Gew.-% P_2O_5 . Bei höheren Konzentrationen fällt die Leitfähigkeit stark ab. Die Steigung der Leitfähigkeit mit der Konzentration lässt sich durch die zunehmende Bereitstellung von Protonen durch die Autoprotolyse nach Gleichung 2.8 erklären. Bei sehr hohen Konzentrationen jedoch steigt die Viskosität der Säure, wie in Abbildung 2.6 gezeigt, und die Leitfähigkeit nimmt wieder ab.

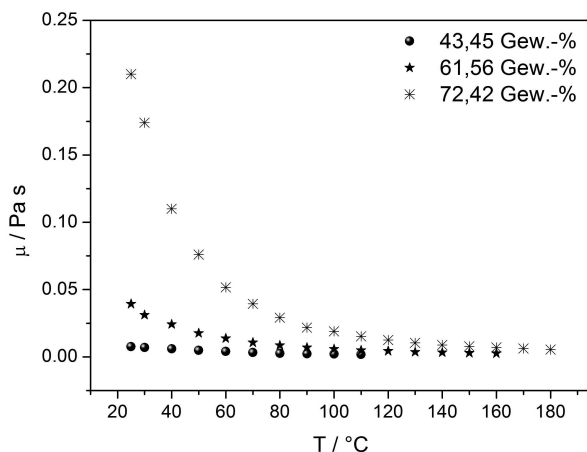


Abbildung 2.6: Viskosität der Phosphorsäure für verschiedene Konzentrationen (in Gew.-% P_2O_5) in Abhängigkeit der Temperatur (nach [37]).

Gerade bei den für den Brennstoffzellenbetrieb relevanten Temperaturen (150 °C bis 170 °C) sind jedoch nur wenige Daten für die protonische Leitfähigkeit von Phosphorsäure vorhanden.

2.2.2 Das System Phosphorsäure-Polymer

Eine Vielzahl von Polymeren wurde auf ihre Tauglichkeit als Polymerelektrolyt in der HT-PEFC untersucht. Dabei wurde besonderen Wert auf folgende Eigenschaften gelegt:

- Hohe Protonenleitfähigkeit bei hohen Betriebstemperaturen, ohne zusätzliche Befeuchtung,
- hohe chemische, thermische und mechanische Stabilität,
- geringe Gaspermeabilität und
- niedrige Herstellungskosten.

Das am gründlichsten untersuchte Polymer ist Poly[2,2-(m-phenylen)-5,5-bibenzimidazol] (PBI), dessen Molekülstruktur in Abbildung 2.7 dargestellt ist. PBI wurde in den 1960er Jahren entwickelt [39] und 1995 als Membranelektrolyt für die Brennstoffzelle vorgeschlagen [20].

PBI ist ein basisches Polymer und ein protonischer und elektronischer Isolator [40]. Die Herstellung von PBI erfolgt in zwei Schritten aus der Polymerisierung von Tetraaminen und Disäuren. Das daraus resultierende Polymer wird in Dimethylacetamid gelöst und anschließend in Membranform gegossen [19]. Ein weiterer, optionaler Schritt ist die kovalente oder ionische Vernetzung des Polymers, die zu einer höheren mechanischen Stabilität der Membran führt [19]. Die Polymerketten des PBI sind durch selbstassoziierte Wasserstoffbrückenbindungen verbunden [41]. PBI zeigt gute chemische, thermische und mechanische Stabilität, und niedriges Gas-Crossover [42].

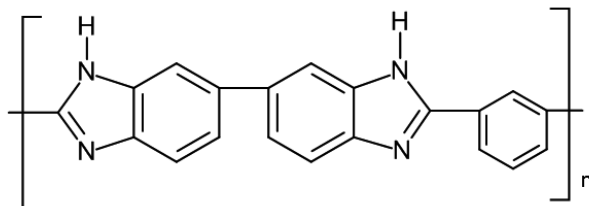
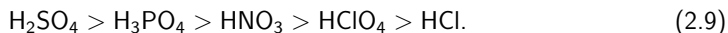


Abbildung 2.7: Molekulare Struktur von PBI.

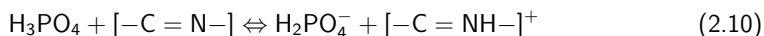
PBI ist ein hygroskopisches Polymer, das Feuchte aus der Umgebung aufnimmt. Li *et al.* [43] haben gezeigt, dass PBI ca. 20 Gew.-% Wasser aufnehmen kann. Dies wird den intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Wasser und den N und N-H Gruppen des Polybenzimidazols zugeschrieben [44]. Die Wasseraufnahme führt außerdem zu einer Quellung des Polymers [45].

Um eine hohe protonische Leitfähigkeit zu gewährleisten und sich als Brennstoffzellenelektrolyt zu eignen, muss PBI mit einer Säure dotiert werden. Da PBI einen basischen Imidazolring aufweist ($pK_b = 5,5$ [46]), kann es mit verschiedenen starken Säuren dotiert werden. Die protonische Leitfähigkeit von verschiedenen PBI-Säure-Systeme wurde untersucht [47] und die untersuchten

Säuren konnten nach ihrer protonischen Leitfähigkeit in der Membran folgendermaßen geordnet werden:



Schwefelsäure zeigt demnach die höchste protonische Leitfähigkeit in Verbindung mit Polybenzimidazol. Allerdings ist der Dampfdruck der Schwefelsäure bei den angestrebten Betriebstemperaturen der HT-PEFC zu hoch, so dass sie nicht als Elektrolyt verwendet werden kann. Die Phosphorsäure hingegen erweist sich als geeignete Säure zur Dotierung von Polymermembranen, die als Elektrolyt in der HT-PEFC verwendet werden. Durch die Phosphorsäuredotierung fällt der Bedarf an Befeuchtung der Gase weg und eine hohe Protonenleitfähigkeit ist auch bei geringer Feuchte gegeben [48]. Durch das Einbringen der Säure ändern sich jedoch nicht nur die protonische Leitfähigkeit, sondern auch andere physikochemische Eigenschaften der Membran. Infrarotspektroskopische Studien haben gezeigt, dass bei der Aufnahme von Phosphorsäure die Phosphorsäuremoleküle, die in die Membran eindringen, das Stickstoffatom des Benzimidazolrings des PBI nach Reaktion 2.10 protonieren. Gleichzeitig werden H_2PO_4^- -Anionen gebildet, die durch Wasserstoffbrücken an das Polymer gebunden sind. Der maximale Protonierungsgrad des PBIs liegt bei 2 Molekülen Phosphorsäure pro Wiederholeinheit, da das Polymer 2 freie Stickstoffatome pro Wiederholeinheit aufweist [49].



Werden mehr als 2 Phosphorsäuremoleküle eingebracht, so befinden sich auch Säuremoleküle in der Membran, die keine Bindung mit dem Polymer eingehen. Man spricht von ungebundenen oder freien Phosphorsäuremolekülen. Das Infrarot-Spektrum der dotierten Membran gleicht sich mit zunehmendem Phosphorsäuregehalt dem von reiner Phosphorsäure an [50].

Durch das Einbringen von Phosphorsäure in die Membran ändert sich deren Struktur. Litt *et al.* [51] haben vorgeschlagen, dass die ersten beiden Phosphorsäuremoleküle pro Wiederholeinheit PBI die Imidazolgruppe protonieren und sich kristalline Regionen ausbilden. Zusätzliche Phosphorsäuremoleküle in der Membran bilden amorphe Regionen im PBI aus. Die kristalline Phase, die sich bei niedrigen Dotierungen ausbildet, sorgt für eine Steigerung des Elastizitätsmoduls der dotierten Membran. Die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der Säure und dem Polymer sind aufgrund des Säure-Base-Verhältnisses stärker als die selbstassoziierten Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den einzelnen Polymerketten [42]. Bei höheren Dotierungsgraden hingegen agiert die Säure als Weichmacher und der Elastizitätsmodul sinkt. Die Reißdehnung dagegen steigt bei hohen Dotierungsgraden [51]. Die Strukturänderung in der Membran hat demnach einen Einfluss auf die mechanische Stabilität des Polymers. Die trockene PBI-Membran zeigt eine Zugfestigkeit von 60–70 MPa bei Raumtemperatur [52]. Niedrige Dotierungsgrade (bis 2 Moleküle pro Wiederholeinheit) zeigen keine signifikante Änderung der Zugfestigkeit. Höhere Dotierungsgrade führen jedoch zu einer Abnahme der Zugfestigkeit auf 20 MPa, da die überschüssige Phosphorsäure zu einer Separation der Polymerketten führt und damit zu einer Abnahme der intermolekularen Kräfte [51, 52].

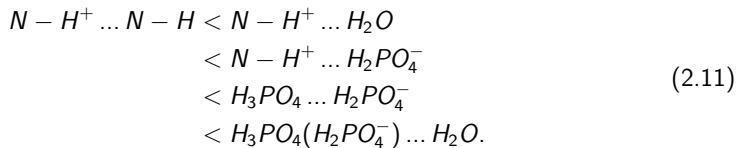
Dotierte PBI-Membranen zeigen eine hohe thermische Stabilität, so dass sie bei höheren Temperaturen als herkömmliche Membranen verwendet werden können. Thermogravimetrische Analysen (TGA) zeigen, dass die dotierten Membranen einen ersten Gewichtsverlust bei Temperaturen unter 100 °C aufweisen, der dem Verlust von freiem Wasser zuzuschreiben ist. Ein zweiter Verlust zwischen 150 und 250 °C wird dem Wasser, das durch Dehydratisierung der Phosphorsäure entsteht, zugeschrieben [53]. Die Zersetzung des Polymers beginnt erst ab ca. 600 °C [54]. Die dotierte Membran zeigt also eine höhere thermische Stabilität als das undotierte Polymer, das bereits ab 500 °C erste Zersetzungserscheinungen zeigt [55].

PBI ist kein protonischer Leiter [40]. Mit Phosphorsäure dotiert steigt die protonische Leitfähigkeit jedoch auf bis zu $5,5 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ bei 140°C , 20 % relativer Feuchte und 7,85 Molekülen Phosphorsäure pro Wiederholeinheit [53]. Damit liegt die Leitfähigkeit der dotierten Membranen ungefähr eine Größenordnung unter der Leitfähigkeit von reiner Phosphorsäure, die bei gleichen Bedingungen bei $5,4 \cdot 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ liegt [56]. Da die protonische Leitfähigkeit abhängig ist von der Herstellungsart des Polymers, der Vorbehandlung, dem Dotierungsgrad so wie den Umgebungsbedingungen Temperatur und Feuchte, sind in der Literatur Werte von 10^{-4} bis $10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ zu finden [42, 48, 52, 53, 57].

Die protonische Leitfähigkeit im Phosphorsäure-PBI-System wurde lange Zeit als Zusammenspiel zweier Mechanismen angesehen [48]. Der eine ist ein schneller Protonenaustausch, analog zum Grotthuss-Mechanismus in der Phosphorsäure, der andere die Diffusion von Phosphaten und Wasser (Vehikel-Mechanismus). Allerdings wurde eine Überföhrungszahl der H_2PO_4^- -Anionen von 0,01-0,02 gemessen und eine Protonenüberföhrungszahl von 0,98-0,99 [53]. Dies deutet auf den Grotthuss-Mechanismus als Hauptmechanismus der Leitfähigkeit in dotierten ABPBI-Membranen. Ma *et al.* [53] haben herausgefunden, dass der Pfad des Protonentransfers vom Dotierungsgrad der Membran abhängig ist.

- Bei niedrigen Dotierungsgraden unter 2 Molekülen pro Wiederholeinheit, bevor der maximale Protonierungsgrad von PBI erreicht wird ($0 < x < 2$ mit $x = \text{Anzahl der Säuremoleküle pro Wiederholeinheit PBI}$), ist das dissoziierte Phosphorsäure-Anion H_2PO_4^- dominierend. Der Protonentransport erfolgt über die protonierten und nicht-protonierten Imidazolringe $\text{N-H}^+ \dots \text{N-H}$ (siehe Abbildung 2.8a).
- Ist der maximale Protonierungsgrad erreicht ($2 < x < 3$), erfolgt der Protonentransport vom Polymer zum H_2PO_4^- -Anion (siehe Abbildung 2.8b).
- Bei Dotierungsgraden, die über dem maximalen Protonierungsgrad liegen, ist freie Phosphorsäure im System vorhanden. Der Protonentransport folgt für $3 < x < 4$ entlang der $\text{H}_2\text{PO}_4^- \dots \text{H}_3\text{PO}_4$ - und der $\text{N} \dots \text{H}^+ \dots \text{H}_2\text{PO}_4^-$ -Ketten (siehe Abbildung 2.8c).
- Bei weiterer Zugabe von Phosphorsäure ($x > 4$) nimmt das Polymer immer mehr die Eigenschaften von reiner Phosphorsäure an. Der Protonentransport erfolgt über die Säure-Anion-Kette $\text{H}_3\text{PO}_4 \dots \text{H}_2\text{PO}_4^-$ oder die Säure-Wasser-Kette $\text{H}_3\text{PO}_4 \dots \text{H}_2\text{O}$ (siehe Abbildung 2.8d). Bei hohen Dotierungsgraden ähnelt der Protonentransport dem Grotthuss-Mechanismus von freier Phosphorsäure, die protonische Leitfähigkeit ist am höchsten.

Mit steigendem Dotierungsgrad folgt der Sprungmechanismus also folgender Reihenfolge [53]:



Die Differenz von einer Größenordnung zwischen der Leitfähigkeit von reiner Phosphorsäure und von hochdotierten PBI-Membranen lässt sich laut Ma *et al.* anhand von zwei Faktoren erklären [53]:

1. Um Wasserstoffbrückenbindungen einzugehen und Protonen zu transferieren, müssen sich die Phosphorsäuremoleküle drehen. Diese Umorientierung der Moleküle wird durch die Polymerstruktur gehemmt.

- Die Säuredomänen sind nicht kontinuierlich und werden durch Polymerketten unterbrochen, so dass kein ununterbrochener Protonentransport entlang der Säure- und Wassermoleküle möglich ist.

Für säuredotierte PBI-Membranen wurde ein elektro-osmotischer Zug von fast null gemessen [58]. Das bedeutet, dass kein Wasser mit den Protonen transportiert wird und bestätigt die Annahme, dass es sich bei dem Hauptmechanismus der protonischen Leitfähigkeit in PBI um den Grotthuss-Mechanismus handelt [19].

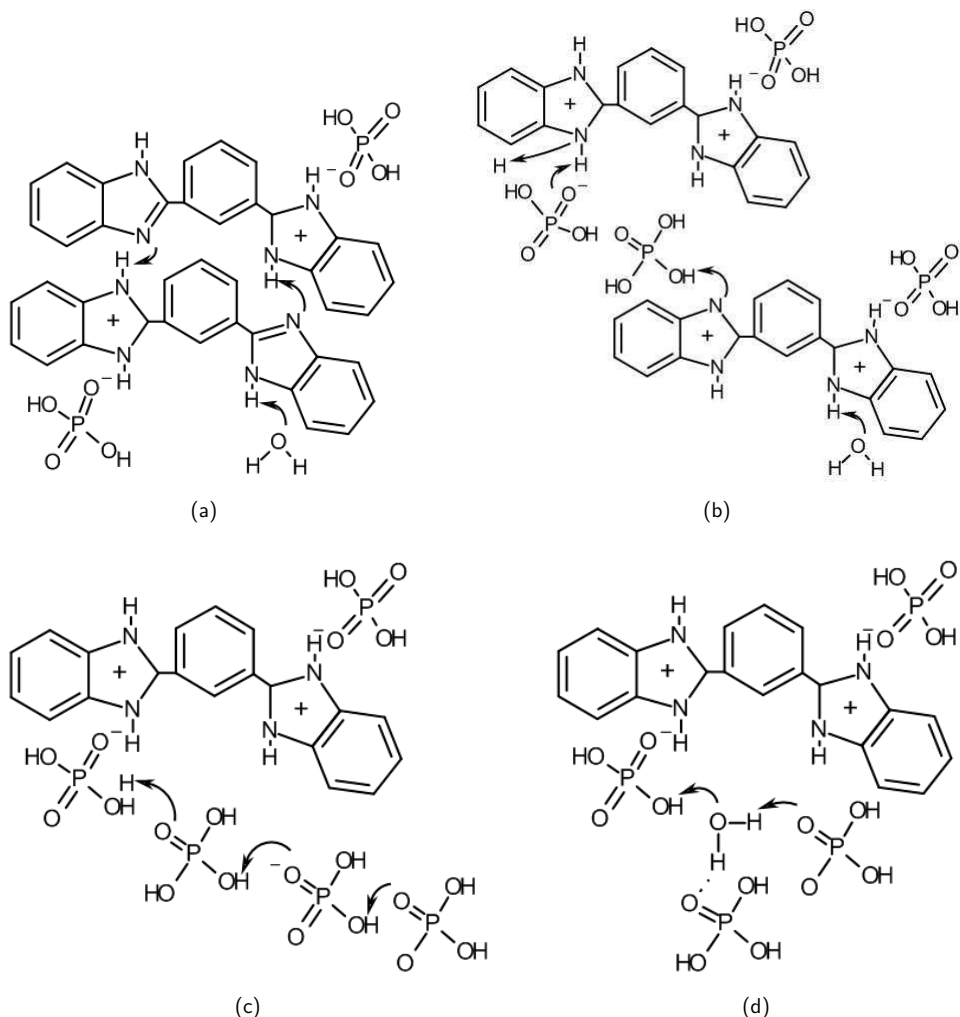


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung des Grotthuss-Mechanismus in der dotierten Membran (adaptiert nach [53]). Die Pfeile geben die Richtung der Umlagerungen der Bindungen an. Der Protonentransport erfolgt mit steigendem Dotierungsgrad entlang der Kette a) Polymer - Polymer, b) Polymer - Anion, c) Polymer - Anion - Säure oder d) Säure - Wasser.

In der Zelle übernimmt der Elektrolyt die Rolle des Separators zwischen Anode und Kathode. Eine geringe Permeabilität gegenüber Wasserstoff und Sauerstoff ist daher eine weitere notwendige Eigenschaft der Membran. Trockenes PBI zeigt eine sehr geringe Gaspermeabilität, die für Temperaturen von 80–180 °C bei $1,6\text{--}4,3 \cdot 10^{-12} \text{ mol cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ für H_2 und bei $5\text{--}10 \cdot 10^{-14} \text{ mol cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ für O_2 liegt [42]. Im dotierten Zustand werden die Polymerketten durch die Phosphorsäuremoleküle separiert und das Polymer schwillt an, so dass die Gase leichter durch die Membran diffundieren können. Dadurch steigt die Permeabilität im gleichen Temperaturbereich um zwei bis drei Größenordnungen [42].

Auch andere Benzimidazol-Derivate wurden untersucht. Dazu gehören zum Beispiel PBI-Gemische mit sulfonierten Polysulfonen (PBI/SPSF) [59], Komposit-PBI-Membranen auf Pyridin-Basis [60–62], Benzoxazine-Benzimidazol-Copolymere (P(pBUa-co-BI)) [63] und PBI mit Hydroxyl-Pyridin-Gruppen (OHPyPBI) [64]. Als vielversprechender Kandidat erwies sich Poly(2,5-benzimidazol) (ABPBI) [65], dessen Struktur in Abbildung 2.9 dargestellt ist.

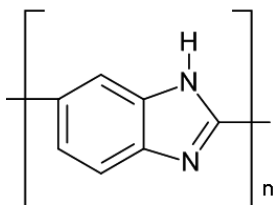


Abbildung 2.9: Molekulare Struktur von ABPBI.

ABPBI besitzt eine höhere Phosphorsäureaufnahmekapazität sowohl in Gewichtsprozent als auch in Phosphorsäuremolekülen pro Imidazolring als PBI bei gleicher Phosphorsäurekonzentration und zeigt eine vergleichbare Leistung unter gleichen Betriebsbedingungen [66]. Im Gegensatz zu PBI kann ABPBI aus einem einzigen Monomer hergestellt werden [67]. Der maximale Protonierungsgrad von ABPBI liegt bei einem Molekül pro Wiederholeinheit, da das Monomer nur ein freies Stickstoffatom pro Wiederholeinheit aufweist. IR- und Leitfähigkeitsmessungen haben gezeigt, dass der Leitfähigkeitsmechanismus der gleiche ist wie in dotierten PBI-Membranen [67, 68]. ABPBI bleibt ebenfalls bis 600 °C thermisch stabil [65] und besitzt im trockenen Zustand eine leicht höhere Zugfestigkeit als PBI von 80–120 MPa bei Raumtemperatur [69]. ABPBI wurde jedoch noch nicht so umfassend untersucht wie PBI [12].

Die Messungen der Leitfähigkeit von dotierten Polymermembranen wurden *ex situ* unter definierten Umgebungsbedingungen durchgeführt. Im Brennstoffzellenbetrieb herrschen jedoch Bedingungen, die hiervon abweichen. Mehrere Effekte zeigen einen Einfluss auf den Elektrolyten im Zellbetrieb:

- Im Zellbetrieb wird durch die elektrochemische Zellreaktion an der Kathode Wasser produziert. Das Produktwasser verteilt sich über den gesamten Elektrolyten [31] und führt zu einer Hydratisierung der hygroskopischen Phosphorsäure in der Membran. Dadurch steigt die protonische Leitfähigkeit. Dieser Effekt wird beim Betrieb mit befeuchteten Gasen verstärkt [70]. Im stromlosen Betrieb entsteht kein Produktwasser an der Kathode, es kommt zur Dehydratisierung der Phosphorsäure und zu einer Abnahme der protonischen Leitfähigkeit. Dabei handelt es sich jedoch um einen reversiblen Prozess [70, 71].

Synchrotron-Messungen haben außerdem gezeigt, dass die Dicke der säuredotierte PBI-Membran in der laufenden Zelle durch die Wasserproduktion in der MEA unter Last um ca. 18 % zunimmt. Diese Dickenzunahme ist reversibel, wenn die Zelle in den stromlosen Betrieb gefahren wird [72].

- In der Zelle tritt Crossover von Wasserstoff und Luft durch die Membran auf. Das dadurch entstehende Produktwasser führt zu einer weiteren Hydratisierung der Phosphorsäure auch im stromlosen Betrieb. Dieses Crossover entspricht einem Stromdichteverlust von $j_{cross} \approx 5 - 10 \text{ mA cm}^{-2}$ [70, 71]. Ein relevanter Einfluss des Gas-Crossovers auf die Zelleistung wurde bisher nicht beobachtet [73, 74].
- Die protonische Leitfähigkeit des Elektrolyten wird *ex situ in-plane* gemessen, in der Zelle ist jedoch die *through-plane* Leitfähigkeit von Bedeutung. Die MEA wird beim Zusammenbau der Zelle auf 75 % ihrer Dicke komprimiert (siehe Kapitel 4.1.3), um die Kontaktwiderstände zwischen den einzelnen MEA-Schichten so wie zwischen der MEA und den Flowfields zu reduzieren [75–78]. Die Komprimierung der MEA führt zu einer höheren Protonenleitfähigkeit des Elektrolyten, da die Membran ausdünnt und somit der Protonentransport über einen kürzeren Pfad erfolgt [78].

Trotz des vermehrten Interesses an Säure-Base-Verbindungen für den Einsatz in HT-PEFCs ist der Einfluss der Phosphorsäure auf die Membran bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen noch nicht vollständig untersucht. Die genaue Zusammensetzung der Säure in der Membran in Abhängigkeit der Temperatur und der Umgebungsbedingungen ist nicht bekannt. Weiterhin ist unklar, welchen Einfluss die Zusammensetzung der Säure auf deren Wechselwirkung mit der Membran hat. In dieser Arbeit sollen diese Fragen aufgegriffen und bearbeitet werden. Mit Hilfe verschiedener physikochemischer Methoden wird die Zusammensetzung der Phosphorsäure in der Membran und die Wechselwirkung zwischen den beiden Komponenten in Abhängigkeit der Umgebungsbedingungen untersucht. Daraus können erste Schlüsse auf das Verhalten des Elektrolyten im Zellbetrieb gezogen werden, die anhand von *in situ* Untersuchungen überprüft werden.

3 Messmethoden

Die Untersuchung des Zustandes der Phosphorsäure in der Membran bei Betriebsbedingungen erfolgte in zwei Schritten. Im ersten Schritt wurde die mit Phosphorsäure dotierte Membran phänomenologisch untersucht. Thermogravimetrische Analysen der Säure und der dotierten Membranen erlauben die Untersuchung des thermischen Verhaltens der Säure allein und in Wechselwirkung mit der Membran. Mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie wurde die Untersuchung der Leitfähigkeit der dotierten Membran durchgeführt. Zeitaufgelöste Impedanzspektroskopie-Messungen in der laufenden Zelle erlaubten die Beobachtung des Elektrolyt-Widerstands unter dynamischen Betriebsbedingungen.

Im zweiten Schritt wurden die Vorgänge in der Zelle auch auf molekularer Ebene betrachtet. Die Bindungszustände zwischen Phosphorsäure und Membran wurden mit spektroskopischen Analysemethoden erforscht. Infrarot- und Raman-Spektroskopie wurden eingesetzt, um die Wechselwirkung zwischen Säure und Polymer zu untersuchen. Anhand von *in situ* Raman-Messungen des Elektrolyten wurden die Bindungen zwischen Phosphorsäure und Membran zum ersten Mal im Betrieb untersucht.

In diesem Kapitel sollen die verschiedenen Messmethoden, die in dieser Arbeit zum Einsatz kommen, vorgestellt und ihre Anwendung in der Brennstoffzellenforschung besprochen werden.

3.1 Thermogravimetrische Analyse

Die thermogravimetrische Analyse (TGA) ist eine thermische Untersuchungsmethode, bei der die Massenänderung einer Probe in Funktion der Temperatur (bei konstanter Heizrate) oder der Zeit (bei konstanter Temperatur) gemessen wird [79]. Sie wird genutzt um chemische und physikalische Prozesse zu beobachten, die temperaturabhängig ablaufen. Dazu gehören zum Beispiel das Verdampfen oder die Zersetzung von Stoffen, sowie deren Oxidation oder Reduktion.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Zusammensetzung von Phosphorsäure und von mit Phosphorsäure dotierten Polybenzimidazolmembranen thermogravimetrisch untersucht.

3.1.1 Funktionsweise

In der thermogravimetrischen Analyse wird eine Probe in einem Ofen mit konstanter Heizrate aufgeheizt. Im Ofen herrscht dabei eine definierte Atmosphäre, die durch einen konstanten Gasfluss gewährleistet wird. Als Inertgas wird meistens Stickstoff benutzt, sollen jedoch zum Beispiel Oxidationsprozesse beobachtet werden, kann auch Luft eingesetzt werden. Während des Aufheizvorgangs wird das Gewicht der Probe gemessen. Üblicherweise werden dafür Waagen eingesetzt, die nach dem Prinzip der elektromagnetischen Kompensation arbeiten. Die Waage muss thermisch und atmosphärisch vom Probenraum isoliert sein und besitzt daher eine eigene Gaszufuhr [79]. Eine schematische Darstellung eines TG-Gerätes ist in Abbildung 3.1 dargestellt.

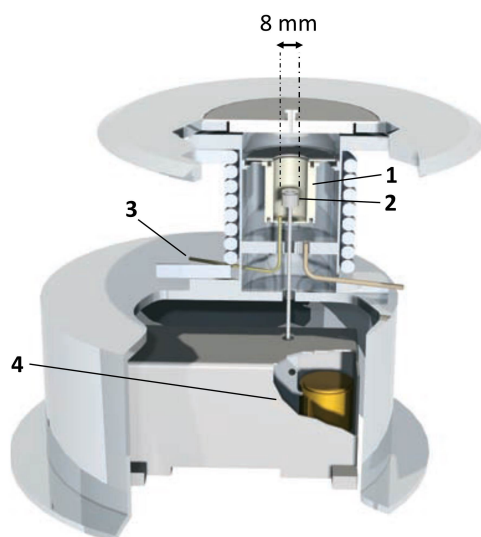


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau eines Thermogravimetrie-Geräts (adaptiert nach [80]). 1: Ofen, 2: Tiegelhalter mit Thermoelement, 3: Gaszufuhr, 4: Waage (thermisch und atmosphärisch isoliert).

Da die Thermogravimetrie (TG) oft eingesetzt wird um Zersetzungsprozesse zu beobachten, kann es von Nutzen sein, ein Massenspektrometer an den Probenraum zu koppeln um die Zersetzungsprodukte zu analysieren [81]. In dieser Arbeit wurde jedoch ein Gerät ohne Massenspektrometer benutzt.

3.1.2 Thermogravimetrische Analyse in der Brennstoffzellenforschung

In der Brennstoffzellenforschung wird die TGA hauptsächlich genutzt, um die thermische Stabilität der Polymermembranen zu untersuchen.

Belohlav untersuchte die Zersetzung von PBI unter Heliumatmosphäre und fand erste Zersetzungserscheinungen ab 600 °C [54]. Unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre setzte die Zersetzung schon bei 500 °C ein. Die Zersetzungsprodukte konnten mit einem an die thermogravimetrische Anlage angeschlossenen Massenspektrometer bestimmt werden. Samms *et al.* [55] untersuchten die thermische Stabilität von mit Phosphorsäure dotiertem PBI. In der Ableitung des Massesignals fanden sie bei Temperaturen unter 400 °C zwei verschiedene Peaks. Der erste Peak lag zwischen 50 und 175 °C und wurde der Desorption von Restwasser zugeschrieben. Der zweite Peak befand sich bei Temperaturen zwischen 175 und 400 °C. Dieser wurde der Verdampfung von Produktwasser durch die Reaktion von Orthophosphorsäure zu Pyrophosphorsäure zugeschrieben. Die Zersetzung des Polymermaterials begann erst ab 600 °C. Andere Autoren beobachteten ebenfalls zwei Massenverluste bei vergleichbaren Temperaturen und bestätigen die Interpretation des thermischen Signals von dotiertem Polybenzimidazol [66,82]. Ma *et al.* [53] konnten mittels TGA zeigen, dass die Dehydratisierung der Phosphorsäure in der Membran ein reversibler Prozess ist. Zwischen den beiden Gewichtsverlusten im thermogravimetrischen Signal der dotierten Membran fanden sie ein Plateau im thermogravimetrischen Signal, das sie jedoch nicht weiter kommentierten. Zwei weitere Gruppen nutzten thermogravimetrische Messungen, um das thermische Verhalten von Polybenzimidazolkompositen zu untersuchen

und beobachteten ein Stabilitätsplateau bei ca. 100 °C, das sich je nach Anteil an Silikat in der Membran verbreiterte [61, 62].

Neben dotiertem Polybenzimidazol wurde auch reine Phosphorsäure thermogravimetrisch untersucht. Asensio *et al.* [65] beobachteten im thermogravimetrischen Signal der reinen Säure einen Verlust zwischen 50 und 150 °C, den sie dem Verdampfen des Wassers in der 85 %-igen Phosphorsäure zuordneten. Anschließend beobachteten sie einen konstanten Gewichtsverlust bis 600 °C, der der kontinuierlichen Dehydratisierung der Phosphorsäure zugeschrieben wurde.

Die TGA bietet also nicht nur die Möglichkeit Zersetzungsprozesse zu beobachten, sondern kann auch genutzt werden um die Dehydratisierung der Phosphorsäure zu untersuchen.

3.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) bietet die Möglichkeit, einzelne Teilprozesse eines elektrochemischen Systems zu unterscheiden und zu analysieren.

In dieser Arbeit wurde die protonische Leitfähigkeit von dotierten Polymerelektrolytmembranen sowohl *ex situ* als auch im Zellbetrieb mittels EIS gemessen.

3.2.1 Funktionsweise

Das zu untersuchende stationäre elektrochemische System wird durch ein sinusförmiges Signal angeregt. Beim Anregungssignal kann es sich sowohl um eine Wechselspannung als auch um einen Wechselstrom handeln. Die Amplitude der Anregung muss möglichst klein gewählt werden, um mit linearen Näherungen des Strom-Spannungs-Verhaltens arbeiten zu können. Typischerweise werden Werte um 5 % der Anregungsamplitude gewählt [83]. Die sinusförmige Antwort des Systems besitzt die gleiche Frequenz ω wie das Anregungssignal, weist jedoch eine andere Amplitude auf und kann um die Phase φ verschoben sein. Die Impedanz $Z(\omega)$ des Systems, die analog zum Ohmschen Gesetz aus dem Quotienten von Spannung und Strom gebildet wird, besteht aufgrund dieser Phasenverschiebung aus einem Realteil $\text{Re}(Z)$ und einem Imaginärteil $\text{Im}(Z)$ [84].

Wird die Frequenz des Anregungssignals über einen weiten Frequenzbereich variiert, kann ein Impedanzspektrum aufgenommen werden. Dieses kann auf unterschiedliche Arten aufgetragen werden. Im Nyquist-Diagramm wird der Imaginärteil $\text{Im}(Z)$ der Impedanz gegen den Realteil $\text{Re}(Z)$ aufgetragen. Im Bode-Diagramm werden der Betrag der Impedanz $|Z(\omega)|$ und die Phase $\varphi(\omega)$ in Abhängigkeit von der Frequenz ω aufgetragen. Nur eine Betrachtung beider Diagramme ermöglicht eine vollständige Charakterisierung des Systems [85].

Die Auswertung der komplexen Impedanzspektren wird häufig anhand von Ersatzschaltbildern durchgeführt. Dabei wird versucht, die im System ablaufenden Teilprozesse durch die elektrischen Bauteile Widerstand R , Kondensator C und Induktivität L nachzustellen, die sowohl in Reihe als auch parallel geschaltet sein können. So können Widerstände im elektrochemischen System, wie zum Beispiel ionische, Durchtritts- oder Massentransportwiderstände, durch elektrische Widerstände beschrieben werden, Doppelschichten an Grenzflächen durch Kondensatoren und Adsorptionsprozesse durch Induktivitäten. Die Elektrodendoppelschicht, die sich wie ein Kondensator verhält, wird also bei hohen Frequenzen vernachlässigbar klein, während ihr Einfluss auf das Spektrum bei niedrigen Frequenzen sehr hoch ist. Indem man das Frequenzspektrum abfährt, kann man aus der Analyse der Frequenzabhängigkeit der Impedanz Informationen über die elektrischen und elektrochemischen Prozesse in der Zelle extrahieren [86].

Für die Beschreibung der Vorgänge der HT-PEFC werden in der Literatur unterschiedliche Ersatzschaltbilder angewendet. Als Beispiel dient hier das Ersatzschaltbild aus [70], das in Abbildung 3.2 dargestellt ist. Dieses beruht auf dem sogenannten *transmission line model* von De Levie *et al.* [87], das genutzt wird um die porösen Elektroden der HT-PEFC korrekt zu beschreiben.

Die einzelnen Komponenten des Ersatzschaltbildes werden im Folgenden aufgelistet:

- die Kabelinduktivität L ,
- der Ohmsche Widerstand R_Ω ,
- der Protonenwiderstand R_p der Kathode,
- die Doppelschichtkapazität C_d der Kathode,

- der Durchtrittswiderstand R_{ct} des Sauerstoffs und
- der Massentransportwiderstand R_{diff} .

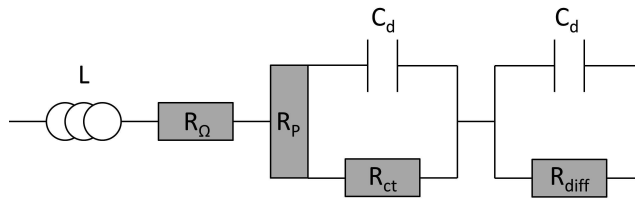


Abbildung 3.2: Ersatzschaltbild für die HT-PEFC (adaptiert nach [31]).

Der Term, der den Massentransportwiderstand R_{diff} enthält, kann im Fall eines stromlosen Betriebs der Brennstoffzelle vernachlässigt werden. Im Ersatzschaltbild wird der Einfluss der Wasserstoffoxidation nicht berücksichtigt, da dieser im Vergleich zum Einfluss der Sauerstoffreduktion vernachlässigbar klein ist [31]. Der Ohmsche Widerstand $R_Ω$ setzt sich zusammen aus den elektrischen Widerständen der Zuleitungen, den Kontaktwiderständen zwischen den einzelnen Komponenten der Brennstoffzelle und dem protonischen Widerstand des Elektrolyten. Die ersten beiden Komponenten sind im Vergleich zum Protonenwiderstand jedoch vernachlässigbar klein, so dass der hochfrequente Schnittpunkt des Impedanzspektrums mit der Realachse als der protonische Widerstand des Elektrolyten angenommen werden kann [83].

3.2.2 Impedanzspektroskopie in der Brennstoffzellenforschung

Es gibt zwei verschiedene Anwendungen der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) in der HT-PEFC-Forschung. Zum einen kann Impedanzspektroskopie genutzt werden, um *ex situ* die Leitfähigkeit von Membranen und anderen Materialien zu untersuchen. Zum anderen kann sie auch *in situ* eingesetzt werden, um die Leitfähigkeit des Elektrolyten, die Verteilung der Phosphorsäure oder die Degradation der MEA zu untersuchen. Da beide Anwendungen in dieser Arbeit genutzt wurden, soll auch kurz auf beide eingegangen werden.

Ex situ Impedanzspektroskopie an dotierten Polybenzimidazolmembranen

Impedanzspektroskopie gilt als Standardmethode zur Untersuchung der protonischen Leitfähigkeit von Membranen für die Nutzung in Brennstoffzellen. Die umfangreichste Studie wurde 2004 von Ma *et al.* veröffentlicht [53]. Sie untersuchten den Widerstand von PBI-Membranen in Abhängigkeit vom Phosphorsäuregehalt und den Umgebungsbedingungen. Die Leitfähigkeit stieg mit zunehmendem Dotierungsgrad und steigender Temperatur und Feuchte. Sie beobachteten ein unregelmäßiges Verhalten der Leitfähigkeit bei einer relativen Feuchte von 0 %, das auf die Dehydratisierung der Phosphorsäure zu Pyrophosphorsäure zurückgeführt wurde [53].

In situ Impedanzspektroskopie an HT-PEFC Brennstoffzellen

Impedanzspektroskopie ist ein häufig genutztes Mittel in der Brennstoffzellenforschung, um zeitaufgelöste elektrochemische Prozesse *in situ* in der Zelle oder im Stack zu beobachten. EIS kann zum Beispiel zur Untersuchung der Leitfähigkeit des Elektrolyten [70], der Prozesse an den Elektroden [88] und der Alterung der MEA [89] genutzt werden. Aufgrund der Vielzahl an

Literatur zu diesem Thema werden im Folgenden nur einige neuere Artikel erwähnt.

Oono *et al.* [90] untersuchten den Einfluss des Dotierungsgrades der Membran auf die Zellleistung. Der Dotierungsgrad der Membranen wurde von 65 bis 78 Gew.-% variiert. Sie sahen eine Zunahme der Leistung mit steigendem Phosphorsäuregehalt, allerdings nur bis zu einem Dotierungsgrad von 75 Gew.-%. Bei höheren Dotierungsgraden sank die Zellleistung. Weiterhin beobachteten sie eine Abnahme des Ohmschen Widerstands und eine Zunahme des kathodischen Massentransportwiderstands mit zunehmendem Dotierungsgrad. Der Durchtrittswiderstand zeigte keine Abhängigkeit vom Dotierungsgrad. Oono *et al.* schlussfolgerten aus diesen Daten, dass der optimale Dotierungsgrad der Membran bei 75 Gew.-% Phosphorsäuregehalt liegt [90]. Wippermann *et al.* [70] nutzten zeitabhängige Impedanz-Spektroskopie, um den Membranwiderstand in der HT-PEFC unter dynamischen Betriebsbedingungen zu untersuchen. Sie beobachteten eine Abnahme des Membranwiderstands wenn die Zelle vom stromlosen Betrieb auf 140 mA cm^{-2} geschaltet wurde. Die Zelle erreichte nach ca. 10 min einen stationären Zustand. Im Strom-Betrieb wird Wasser an der Kathode produziert, die Säure im Elektrolyten dehydratisiert und die protonische Leitfähigkeit steigt. Wird die Zelle zurück auf OCV geschaltet, wird kein Wasser mehr produziert und der Widerstand steigt wieder an, es dauert jedoch 1 h bis erneut ein stationärer Zustand erreicht wird. Wippermann erklärte den schnelleren Hydratisierungsprozess mit der *in situ* Wasserproduktion an der Kathode, verglichen mit dem langsamen Austrag von Wasser durch Diffusionsprozesse im Falle der Dehydratisierung. Wenn der anodische Gasfluss von trockenem Wasserstoff zu befeuchtetem Wasserstoff und wieder zurück geändert wurde, kam es ebenfalls zu einer Hydratisierung der Phosphorsäure und damit einhergehend zu einem Absinken des Widerstands [70].

Chen *et al.* [91] untersuchten den Einfluss von Temperatur und Feuchte auf die Leistung und den Widerstand von PBI/ H_3PO_4 -Brennstoffzellen mit Hilfe von EIS. Sie sahen eine Zunahme der Zellleistung mit steigenden Temperaturen im Bereich von 70 bis 180°C . Auch der Membranwiderstand sank mit steigenden Temperaturen, jedoch nur bis zu einer Temperatur von 130°C . Bei höheren Temperaturen stieg der Membranwiderstand wieder an. Dies wurde der Dehydratisierung der Phosphorsäure zur weniger leitfähigen Pyrophosphorsäure zugeschrieben. Die relative Feuchte zeigte wenig Einfluss auf die Gesamtleistung der Zelle, führte jedoch zur Hydratisierung der Säure im Elektrolyten und damit zu einer höheren protonischen Leitfähigkeit der dotierten Membran [91].

Kondratenko *et al.* [92] haben den Einfluss von unterschiedlichen PBI-Membranen auf den Brennstoffzellenbetrieb mittels EIS untersucht. Sie untersuchten unvernetztes PBI mit 90 Gew.-% Phosphorsäure, vernetztes ABPBI mit 79 Gew.-% Phosphorsäure und PBI-O-PhT (poly[oxy-3,3-bis(4'-benzimidazol-2''-ylphenyl)phtalide-5''(6'')-diyl]) mit 75 Gew.-% Phosphorsäure. Sie beobachteten, dass nicht nur der Membranwiderstand, sondern auch der Widerstand der kathodischen Katalysatorschicht mit steigender Stromdichte sank. Auch die Art des verwendeten Polymers hat einen Einfluss auf den Widerstand der Katalysatorschicht so wie auf die Doppelschichtkapazität. Kondratenko erklärte dies durch die unterschiedliche Verteilung der Phosphorsäure in der MEA, abhängig vom Dotierungs- und Vernetzungsgrad des verwendeten Polymers [92].

3.3 Vibrationsspektroskopie

Spektroskopische Untersuchungsmethoden ermöglichen die Untersuchung von Bindungsverhältnissen und Strukturen in Gasen, Flüssigkeiten und Festkörpern. In dieser Arbeit wurden sowohl Infrarot (IR)- als auch Raman-Spektroskopie angewendet, um reine Phosphorsäure, trockenes Polybenzimidazol und mit Phosphorsäure dotierte Polybenzimidazolmembranen zu untersuchen. Des Weiteren wurde die dotierte Membran *in situ* im Brennstoffzellenbetrieb mittels Raman-Spektroskopie untersucht.

Mit Infrarot- und Raman-Spektroskopie werden Schwingungsspektren von Molekülen gemessen. Jedes Molekül, das aus n Atomen besteht, besitzt $3n$ Freiheitsgrade, die den Bewegungen entlang der 3 räumlichen Achsen (x, y, z) entsprechen. 3 dieser Freiheitsgrade werden benötigt, um die Translation des Moleküls im Raum zu beschreiben. Weitere 3 Freiheitsgrade (für nicht-lineare Moleküle) beziehungsweise 2 Freiheitsgrade (für lineare Moleküle) werden benötigt, um die Rotation des gesamten Moleküls zu beschreiben. Jedes Molekül besitzt also $3n-6$ beziehungsweise $3n-5$ Freiheitsgrade, die den Normalschwingungen entsprechen [93]. Es sind verschiedene Schwingungszustände eines Moleküls möglich. Ändert sich bei der Schwingung die Bindungslänge, so spricht man von Streckschwingungen und kennzeichnet die Schwingung durch ein ν . Ändert sich jedoch der Bindungswinkel, spricht man von Deformationsschwingungen. Diese werden durch ein δ gekennzeichnet. Diese Schwingungen können in den IR- und Raman-Spektren beobachtet werden. Dabei sind manche Schwingungsmoden nur durch eine der beiden Methoden nachweisbar, so dass sich die beiden Methoden ergänzen [93].

3.3.1 Funktionsweise der Infrarot-Spektroskopie

Die Infrarot-Spektroskopie ist eine spektroskopische Analyseverfahren, die auf dem Prinzip der Absorption von elektromagnetischen Strahlen beruht. Das Anregungslicht mit der Frequenz ν_A wird von der bestrahlten Probe absorbiert, im Schwingungsspektrum sieht man eine Absorptionsbande. Verschiedene funktionale Gruppen absorbieren dabei unterschiedliche Frequenzen, die Lage der Banden im Spektrum liefert daher Informationen über die funktionalen Gruppen des Moleküls. Das Prinzip der IR-Spektroskopie ist in Abbildung 3.3 dargestellt [94].

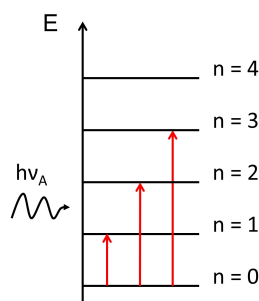


Abbildung 3.3: Prinzip der Infrarot-Spektroskopie.

Ein Photon des Anregungslichts mit der Energie $E = h\nu_A$ wird vom bestrahlten Molekül absorbiert, wenn seine Energie gerade die Energie ist, die das Molekül benötigt, um in einen höheren Schwingungszustand versetzt zu werden (siehe Abbildung 3.3). Die einfallende elektromagnetische Strahlung kann jedoch nur dann mit dem Molekül in direkte Wechselwirkung treten, wenn die anzuregende Schwingung mit einer Veränderung des Dipolmoments einhergeht.

Im IR-Spektrum können also nur Schwingungen beobachtet werden, die ein veränderliches Dipolmoment aufzeigen. Alle anderen Schwingungen sind IR-inaktiv, können aber zum Teil im Raman-Spektrum beobachtet werden [94].

Im Bereich der Infrarot-Geräte kann zwischen dispersiven und Fourier-Transform (FT)-IR-Geräten unterschieden werden. FTIR-Geräte haben sich jedoch gegenüber dispersiven Geräten durchgesetzt, da sie sich durch schnellere und sensitivere Aufnahmen auszeichnen [95]. Der Aufbau eines FTIR-Geräts ist in Abbildung 3.4 schematisch dargestellt. Als Strahlenquelle dient ein thermischer Strahler (zum Beispiel eine Wolframhalogenlampe), der auf 1000 bis 1800 °C hochgeheizt wird und Licht im mittleren IR-Bereich in Richtung eines Interferometers emittiert. Dort wird der Strahl moduliert und auf die Probe geleitet. Das von der Probe durchgelassene Licht wird in einen Detektor gelenkt. Weitere Vorteile des FTIR-Spektrometers sind ein verbessertes Signal-Rausch-Verhältnis sowie eine niedrigere Nachweisgrenze [96, 97].

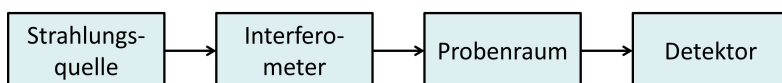


Abbildung 3.4: Schematischer Aufbau eines Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometers (adaptiert nach [95]).

3.3.2 Funktionsweise der Raman-Spektroskopie

Im Gegensatz zur IR-Spektroskopie, die auf der Absorption von Licht beruht, beruht die Raman-Spektroskopie auf dem Prinzip der inelastischen Streuung von Licht an Molekülen.

Das monochromatische Anregungslicht mit der Frequenz ν_A streut an den Molekülen der bestrahlten Probe. Im Spektrum des Streulichtes beobachtet man neben der durch elastische Rayleigh-Streuung erzeugten Linie bei der Wellenzahl des Anregungslichts auch Linien, die zu niedrigeren oder höheren Wellenzahlen frequenzverschoben sind, die sogenannten Stokes- und Anti-Stokes-Linien. Diese Frequenzverschiebungen sind unabhängig von der Wellenzahl des einfallenden Lichts und charakteristisch für die Anregungszustände im Molekül [98].

Wenn ein Photon des Anregungslichts an einem Molekül streut, versetzt es dieses in einen höheren, virtuellen Energiezustand. Von dort fällt das Molekül unter Emission eines Photons auf einen niedrigeren Energiezustand. Handelt es sich bei diesem um den Grundzustand, so besitzt das emittierte Photon die Energie $E_{\text{Rayleigh}} = h\nu_{\text{Rayleigh}} = h\nu_A$ und man spricht von elastischer Rayleigh-Streuung (siehe Abbildung 3.5a). Fällt das Molekül jedoch auf einen angeregten Schwingungszustand, spricht man von Stokes-Streuung, und das emittierte Photon besitzt eine niedrigere Energie $E_{\text{Stokes}} = h\nu_{\text{Stokes}} = h(\nu_A - \nu_{\text{vib}})$ (siehe Abbildung 3.5b). Ein Photon kann allerdings auch auf ein Molekül im schon angeregten Zustand treffen. Dieses wird auf den virtuellen Zustand angehoben und fällt von dort auf den nicht-angeregten Grundzustand zurück. Dabei wird ein Photon mit der höheren Energie $E_{\text{Anti-Stokes}} = h\nu_{\text{Anti-Stokes}} = h(\nu_A + \nu_{\text{vib}})$ emittiert (siehe Abbildung 3.5c). Im Allgemeinen ist die Anti-Stokes-Linie schwächer als die Stokes-Linie, da die Besetzungswahrscheinlichkeit für angeregte Zustände niedriger ist als für den Grundzustand [98].

Die Raman-Streuung lässt sich klassisch anhand der Polarisierbarkeit von Molekülen erklären. Das elektrische Feld \vec{E} des Anregungslichts erzeugt ein elektrisches Dipolmoment im Molekül. Ist die Polarisierbarkeit des Moleküls konstant, schwingt der Dipol mit der Anregungsfrequenz ν_A und es handelt sich um Rayleigh-Streuung. Wenn sich die Polarisierbarkeit des Moleküls jedoch ändert weil sich das Molekül zum Beispiel in einer Eigenschwingung mit der Frequenz ν_{vib} befindet, so schwingt der Dipol mit einer um ν_{vib} verschobenen Frequenz, und es entsteht

Stokes-Streuung. Im Raman-Spektrum können also nur Schwingungen beobachtet werden, die eine veränderliche Polarisierbarkeit aufzeigen. Alle anderen Schwingungen sind Raman-inaktiv, können aber teilweise im IR-Spektrum beobachtet werden [98].

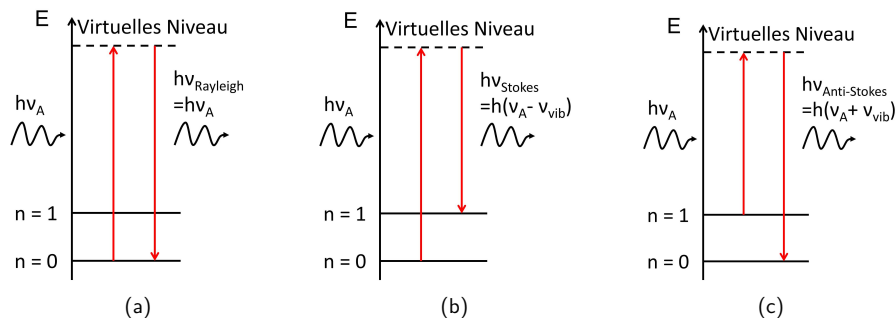


Abbildung 3.5: Energiezustände eines Moleküls, das mit Anregungslicht der Frequenz ν_A bestrahlt wird. a) Entstehung der Rayleigh-Linie. b) Entstehung der Stokes-Linie. c) Entstehung der Anti-Stokes-Linie.

Auch im Bereich der Raman-Geräte existieren sowohl dispersive als auch FT-Geräte. In dieser Arbeit wurden beide Gerätarten verwendet. Der Aufbau eines dispersiven Raman-Geräts ist in Abbildung 3.6a dargestellt. Monochromatisches Laserlicht wird auf eine Probe gestrahlt. Die Wellenlänge des Lasers kann dabei vom Ultraviolett- bis in den Nah-Infrarot-Bereich reichen. Gängig sind zum Beispiel He-Ne-Laser, die bei einer Wellenlänge von 632,8 nm arbeiten. Das Streulicht wird durch einen optischen Filter vom Rayleigh-Licht gereinigt und dann in einen Monochromator geleitet, wo es in seine spektralen Bestandteile zerlegt wird. Abschließend wird das Licht in einen Detektor geleitet. Der Vorteil von dispersiven Raman-Geräten ist die Vielzahl an Laserquellen, die eingesetzt werden können. Des Weiteren werden hohe Raman-Intensitäten im sichtbaren Bereich erreicht. Ein Nachteil der dispersiven Raman-Geräte sind jedoch die Wellenlängen im sichtbaren Bereich, die energiereich genug sind, um Moleküle in einen elektronisch angeregten Zustand zu versetzen und so Fluoreszenz der Proben zu verursachen, die als hohes Hintergrundrauschen im Spektrum sichtbar wird. Abhilfe schafft der Einsatz von FT-Raman-Geräten, in denen üblicherweise NdYAG-Laser mit einer Wellenlänge von 1064 nm eingesetzt werden. Diese Wellenlänge ist nicht energiereich genug, um Fluoreszenz anzuregen, allerdings geht dieser Vorteil auf Kosten der Raman-Intensität [95].

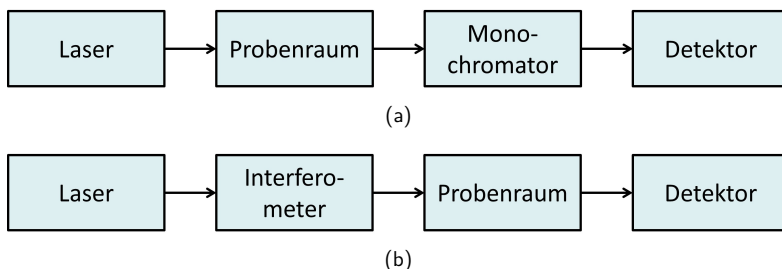


Abbildung 3.6: Schematischer Aufbau a) eines dispersiven Raman-Gerätes und b) eines FT-Raman-Geräts (adaptiert nach [95]).

Der Aufbau eines FT-Raman-Geräts ist in Abbildung 3.6b dargestellt. Anstelle eines Monochromators wird hier ein Interferometer eingesetzt. Dieses liefert ein Interferogramm des Streulichts, in dem alle Frequenzen gleichzeitig vertreten sind. Dadurch können Spektren schneller und mit einem verbesserten Signal-Rausch-Verhältnis aufgenommen werden. Das zeitabhängige Interferogramm wird durch eine Fouriertransformation in ein frequenzabhängiges Spektrum umgewandelt. FT-Geräte haben den zusätzlichen Vorteil, dass sie einen hohen Lichtdurchsatz und eine hohe Wellenzahlgenauigkeit aufweisen.

3.3.3 Vibrationsspektroskopie in der Brennstoffzellenforschung

In der Literatur wurden schon in den 60er Jahren des vorigen Jahrhunderts Schwingungsspektren von Phosphorsäure und Benzimidazol publiziert. Mit der Entwicklung von Polybenzimidazolmembranen für die Brennstoffzelle stieg auch das Interesse an Schwingungsspektren von mit Phosphorsäure dotierten Polybenzimidazolmembranen.

Schwingungsspektrum von Phosphorsäure

Das Schwingungsspektrum von verdünnter Phosphorsäure wurde in der Vergangenheit in der Literatur ausführlich besprochen [99–107]. Zwei O-H-Streckschwingungen (ν O-H) befinden sich bei 2380 cm^{-1} und 2130 cm^{-1} [100], die O-H-Beugungsschwingung (δ O-H) bei 1639 cm^{-1} [103]. Die Bande bei 1250 cm^{-1} wird den *in-plane* δ P-O-H-Schwingungen zugeordnet [101, 105]. Rudolph und Steger ordnen die Banden bei 1178 , 1006 und 890 cm^{-1} den PO-Valenzschwingungen der undissoziierten Phosphorsäure zu. Die Schwingung bei 1178 cm^{-1} entspricht der ν P=O-Streckschwingung, die in Abbildung 3.7a dargestellt ist. Die Schwingung bei 1006 cm^{-1} entspricht der antisymmetrischen Streckschwingung ν_{as} P(OH)₃ und die Schwingung bei 890 cm^{-1} der symmetrischen Streckschwingung ν_s P(OH)₃ [104], die ebenfalls in Abbildung 3.7a dargestellt sind. Die PO₂-Schwingungen des H₂PO₄[−]-Anions bewirken Banden bei 1150 cm^{-1} (ν_{as} PO₂) und bei 1072 cm^{-1} (ν_s PO₂) (siehe Abbildung 3.7b) [101, 106, 107]. Steger *et al.* [100] haben die symmetrischen und antisymmetrischen P(OH)₂-Schwingungen (ν_s P(OH)₂ und ν_{as} P(OH)₂) des H₂PO₄[−]-Anions (siehe Abbildung 3.7b) in Phosphatlösungen bei 880 cm^{-1} und 940 cm^{-1} gefunden. Im niedrigen Wellenzahlbereich, bei 500 und 430 cm^{-1} , befinden sich die Banden der δ PO₂-Schwingung [104].



Abbildung 3.7: Schematische Darstellung einiger Schwingungsmoden der Phosphorsäure. a) ν P(OH)₃ (pink) und ν P=O (dunkelblau) des H₃PO₄-Moleküls und b) ν P(OH)₂ (pink) und ν PO₂ (grau) des H₂PO₄[−]-Anions.

Oftmals existiert in Phosphorsäurelösungen eine charakteristische Bande um 890 cm^{-1} , deren Lage sich abhängig von der Konzentration in einem Wellenzahlbereich zwischen 960 und 840 cm^{-1} verschieben kann. Diese Verschiebung resultiert aus der Überlagerung der Signale

$\nu_s\text{P(OH)}_2$ bei 880 cm^{-1} , $\nu_s\text{P(OH)}_3$ bei 890 cm^{-1} und $\nu_{as}\text{P(OH)}_3$ bei 1006 cm^{-1} [106, 107]. Die Schwingungsspektren von Di-, Tri- und Tetra-Phosphaten wurden in der Vergangenheit ebenfalls untersucht [99, 102]. Bues *et al.* [99] ordneten der PO_3 -Schwingung die Banden bei 1128 cm^{-1} ($\nu_{as}\text{PO}_3$) sowie bei 1018 und 966 cm^{-1} zu (beide $\nu_s\text{PO}_3$). Bei Tri- und Tetra-Phosphaten verschiebt sich die $\nu_s\text{PO}_3$ -Bande zu 998 cm^{-1} . Die Bande bei 1106 cm^{-1} ordnen Steger *et al.* [102] der $\nu_s\text{PO}_2$ -Schwingung zu, die Banden bei 944 und 864 cm^{-1} der $\nu\text{P-O-H}$ -Schwingung. Die P-O-P-Schwingungen werden bei 900 und 711 cm^{-1} gefunden ($\nu_{as}\text{P-O-P}$ und $\nu_s\text{P-O-P}$) [99, 102].

Die Zuordnung der Schwingungsmoden von Phosphorsäure in der Literatur ist in Tabelle 3.1 gelistet, die Zuordnung der Schwingungsmoden von Di-, Tri- und Tetraphosphaten in Tabelle 3.2.

Tabelle 3.1: Zuordnung der Schwingungsmoden von Orthophosphorsäure in der Literatur.

Wellenzahl in cm^{-1}	Zuordnung	Quelle
2380, 2130	$\nu\text{O-H}$	[100]
1639	$\delta\text{O-H}$	[103]
1250	$\delta\text{P-O-H}$	[101, 105]
1178	$\nu\text{P=O}$	[104]
1150	$\nu_{as}\text{PO}_2$	[101, 106, 107]
1072	$\nu_s\text{PO}_2$	[101, 106, 107]
1006	$\nu_{as}\text{P(OH)}_3$	[104]
940	$\nu_{as}\text{P(OH)}_2$	[100]
890	$\nu_s\text{P(OH)}_3$	[104]
880	$\nu_s\text{P(OH)}_2$	[100, 108]
500	δPO_2	[104]
430	δPO_2	[104]

Tabelle 3.2: Zuordnung der Schwingungsmoden von Di-, Tri- und Tetraphosphaten in der Literatur.

Wellenzahl in cm^{-1}	Zuordnung	Quelle
1128	$\nu_{as}\text{PO}_3$	[99]
1106	$\nu_s\text{PO}_2$	[102]
1018	$\nu_s\text{PO}_3$	[99, 109]
998	$\nu_s\text{PO}_3$	[99]
966	$\nu_s\text{PO}_3$	[99]
944	$\nu\text{P-O-H}$	[102]
900	$\nu_{as}\text{P-O-P}$	[99, 102]
864	$\nu\text{P-O-H}$	[102]
711	$\nu_s\text{P-O-P}$	[99, 102]

Schwingungsspektrum von Benzimidazol

Das Schwingungsspektrum von Benzimidazol wurde in der Literatur ausführlich mittels Raman- und IR-Spektroskopie untersucht [41, 45, 50, 65, 110–118]. Da es sich bei PBI um ein hygroskopisches Polymer handelt, zeigen die IR-Spektren eine $\nu\text{O-H}$ -Streckschwingung des assoziierten Wassers bei $3620 - 3615\text{ cm}^{-1}$ [117]. Bei Raumtemperatur zeigt PBI eine scharfe Bande bei

3415 cm⁻¹ und eine breite Bande um 3145 cm⁻¹. Die Bande bei 3415 cm⁻¹ kann den Streck-schwingung freier N-H-Gruppen (ν N-H) zugeordnet werden, während die breite Bande um 3145 cm⁻¹ den Streck-schwingungen von selbst-assoziierten N-H \cdots H-Gruppen (ν N-H \cdots H) zugeordnet wird, die über Wasserstoffbrücken gebunden sind (siehe Abbildung 3.8). Eine weitere Bande bei 3063 cm⁻¹ wird aromatischen ν CH-Streckschwingungen zugeschrieben [41, 114]. Die für das Benzimidazol charakteristischen C=C/C=N-Streckschwingungen befinden sich im Bereich um 1620 cm⁻¹ [113, 116, 118], und die Ringschwingungen, die charakteristisch sind für die Verbindung von Benzol und Imidazol, um 1527 cm⁻¹ [65]. Starke Absorptionen bei 1460 und 1435 cm⁻¹ werden ebenfalls Ring-Streckschwingungen zugeordnet [112] (siehe Abbildung 3.8). Die Imidazol-Atmungsschwingung befindet sich bei 1280 cm⁻¹ [41, 115]. Bei 1256 cm⁻¹ befindet sich laut Mohan *et al.* eine ν C-C-Streckschwingung [113]. Die *in-plane* δ C-H-Deformationsschwingungen befinden sich bei 1304 cm⁻¹ und 1162 cm⁻¹ [110, 112, 115]. Die Bande bei 1138 cm⁻¹ wird der *in-plane* δ N-H Beugung zugeschrieben [112, 115, 119]. Bei 980 cm⁻¹ befindet sich die Ringschwingung des Benzolrings [114]. Im Bereich unter 900 cm⁻¹ kann man vor allem *out-of-plane* δ C-H-Beugungsschwingungen sowie Ringdeformationen beobachten [110].

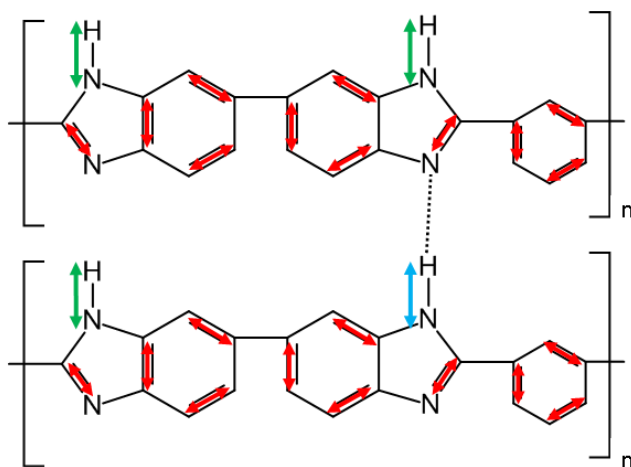


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung einiger Schwingungsmoden von PBI. Rot: ν C=C/C=N, grün: ν N-H und blau: ν N-H \cdots H.

In Tabelle 3.3 ist die Zuordnung der Schwingungsmoden von Benzimidazol in der Literatur zusammengefasst.

Schwingungsspektrum von dotierten Polybenzimidazolmembranen

Obwohl mit Phosphorsäure dotiertes Polybenzimidazol häufig mittels IR charakterisiert wird [45, 49, 50, 66, 118–120], gibt es nur wenige Arbeiten, in denen Raman-Spektroskopie zur Analyse des dotierten Polymers benutzt wurde [45, 61, 118]. Eine ausführliche Beschreibung des Einflusses der Säure auf das Polymerspektrum liefern Bouchet *et al.* [49] und Glipa *et al.* [50]. Im Wellenzahlbereich von 1300–400 cm⁻¹ ist eine deutliche Veränderung im Spektrum des PBI erkennbar, da in diesem Bereich die Säure-Anionen absorbieren. Die Region von 3500 bis 2000 cm⁻¹ wird durch die Wasserstoffbrückenbindungen, die durch das Einbringen der Phos-

phorsäure gebildet werden, beeinflusst. Die Bereiche $1750\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ und $800\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ sind frei von H_3PO_4 -Absorptionen und zeigen die Protonierung des Imidazolrings. So beobachteten Quartarone *et al.* [61] eine Modifikation der charakteristischen $\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{N}$ -Streckschwingungen. Die Bande bei 1539 cm^{-1} verschwindet, während die Banden um 1600 und 1577 cm^{-1} sich zu niedrigeren Wellenzahlen verschieben und gleichzeitig eine neue Schulter bei 1556 cm^{-1} entsteht. Sannigrahi *et al.* [118] sehen im Raman-Spektrum des dotierten Polymers ein Signal bei 912 cm^{-1} , das sie der Anwesenheit freier Phosphorsäuremoleküle in der Membran zuschreiben.

Tabelle 3.3: Zuordnung der Schwingungsmoden von Benzimidazol in der Literatur.

Wellenzahl in cm^{-1}	Zuordnung	Quelle
3615	$\nu\text{O-H}$	[117]
3415	$\nu\text{N-H}$	[41, 114]
3145	$\nu\text{N-H} \cdots \text{H}$	[41, 114]
3063	$\nu\text{C-H}$	[41, 114]
um 1620	$\nu\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{N}$	[113, 116, 118]
1527	$\nu\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{N}$	[65]
1460	$\nu\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{N}$	[112]
1435	$\nu\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{N}$	[112]
1304	$\delta\text{C-H}$	[110, 112, 115]
1280	Imidazol-Atmungsschwingung	[41, 115]
1256	$\nu\text{C-C}$	[113]
1162	$\delta\text{C-H}$	[110, 112, 115]
1138	$\delta\text{N-H}$	[112, 115, 119]
980	Benzolringschwingung	[114]
unter 900	$\delta\text{C-H}$	[110]

In situ Raman-Spektroskopie an Brennstoffzellen

In der Festoxid-Brennstoffzellenforschung wird seit einigen Jahren *in situ* Raman-Spektroskopie angewendet, um chemische Prozesse zu beobachten und Materialeigenschaften zu charakterisieren. Sie wird vor allem eingesetzt um die Alterung der Anode zu untersuchen [121–126]. Für diese Experimente wurden meist spezielle Raman-Zellen konstruiert. Die MEA wurde mit der Anodenseite nach oben auf ein Aluminiumröhrchen aufgeklebt, das sich in einem Quarzrohr befand. Dieses umfasste die Reaktanden und Produktgase und gewährleistete den optischen Zugang zur MEA. Diese Konstruktion wurde in ein Ofenrohr gestellt, das auf 1000 °C aufgeheizt werden konnte. Maßgefertigte optische Bauteile ermöglichten es, die Mikroskop-Linse über der Probe in den Ofen abzusenken und so Raman-Spektren im Betrieb aufzunehmen [121–123]. Die Spektren wurden also *in situ* aufgenommen, jedoch nicht in den herkömmlichen SOFC-Zellen gemessen. Die Autoren kommentierten nicht, ob dadurch einige Prozesse, die im realen Brennstoffzellenbetriebs ablaufen, möglicherweise vernachlässigt wurden.

In der Niedertemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellenforschung wird konfokale μ -Raman-Spektroskopie genutzt, um die Wasserverteilung in der Membran zu untersuchen [127–130]. Dabei wurden meist sogenannte *microfluidic cells* eingesetzt [129], in denen keine elektrochemische Reaktion stattfand. Weiterhin ist die Membran in der Brennstoffzelle mechanischen Belastungen ausgesetzt, die bei diesen Messungen vernachlässigt wurden [131].

Matic *et al.* [132] waren die ersten, die den Elektrolyten der PEMFC mittels *in situ* Raman-Spektroskopie bei dynamischen Betriebsbedingungen untersuchten. Sie bauten eine konven-

tionelle MEA in eine elektrochemischen Zelle, die als H_2/H_2 -Pumpe arbeitete, ein. Allerdings spiegelte auch dieser Aufbau nicht die realen Begebenheiten in einer PEMFC wieder. Huguet *et al.* [133] sind bisher die einzigen, die in einer laufenden H_2/O_2 PEMFC die Membran mit *in situ* Raman-Spektroskopie untersucht haben. Eine MEA mit Nafion®-Membran wurde zwischen zwei monopolare Platten mit einfacher Mäander-Kanalstruktur gelegt. Das Raman-Objektiv wurde senkrecht in die Endplatte eingefügt. So konnten zum ersten Mal *in situ* Raman-Spektroskopie an einer Brennstoffzelle im Betrieb durchgeführt werden. Auch die Zusammensetzung der Reaktanden in der PEMFC wurde in der Literatur untersucht. Gülzow und Bettermann *et al.* haben mit einem Multifaser-Setup an sieben verschiedenen Stellen des anodischen Flowfields die Gaszusammensetzung orts- und zeitaufgelöst untersucht [134, 135].

An Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen wurden bisher noch keine *in situ* Raman-Untersuchungen veröffentlicht. Dies liegt an den besonderen Herausforderungen der HT-PEFC: die hohen Temperaturen in Kombination mit der sauren Umgebung führen zu materialspezifischen Problemen. Eine weitere Herausforderung ist die Integration der optischen Bauteile in die Zelle ohne deren spezifische Geometrie zu ändern und damit grundlegende Prozesse zu beeinflussen. Dies konnte zum ersten Mal im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt werden.

4 Experimentelle Durchführung

In diesem Kapitel werden die Präparation der dotierten Membranen und der Einzelzellen besprochen und die Messparameter für die unterschiedlichen Experimente vorgestellt. Zusätzlich wird auf die Fehlerberechnung eingegangen.

4.1 Probenpräparation

In der vorliegenden Arbeit wurden drei unterschiedliche Probensysteme betrachtet. Zum einen wurde die Zusammensetzung von reiner Phosphorsäure untersucht. Anschließend wurde die Wechselwirkung zwischen Phosphorsäure und Polymer in dotierten Polymermembranen betrachtet. Außerdem wurden Experimente an Einzelzellen durchgeführt, um die Zusammensetzung der Phosphorsäure bei realistischen Betriebsbedingungen zu analysieren. Im Folgenden soll die Präparation der letzteren beiden Systeme vorgestellt werden.

4.1.1 Dotierung der Membran

Zwei verschiedene Arten Poly(2,5-benzimidazol) (ABPBI) der Firma FuMA-Tech GmbH wurden analysiert. Ihre allgemeine Struktur ist in Abbildung 2.9 dargestellt. Die genaue Struktur des in dieser Arbeit verwendeten Polybenzimidazols ist jedoch nicht bekannt. Es wurde sowohl unvernetztes als auch vernetztes ABPBI, das eine höhere thermische und mechanische Stabilität aufweist, untersucht.

Vor der Dotierung mit Phosphorsäure wurden die Polymermembranen für 30 min bei 150 °C getrocknet, um eventuelle Lösungsmittelreste aus dem Herstellungsprozess und aus der Luft aufgenommene Feuchtigkeit zu entfernen (siehe auch Kapitel 5.1.2). Anschließend wurden die Membranen in ein offenes Gefäß mit Phosphorsäure eingelegt, wobei die Temperatur und die Konzentration des Säurebads sowie die Eintauchzeit der Membran je nach gewünschtem Dotierungsgrad variiert wurden. Nach der Dotierung wurden die Proben aus dem Säurebad entnommen und die überschüssige Phosphorsäure mit einem fusselfreien Tuch vorsichtig entfernt. Der Phosphorsäuregehalt in der Membran wurde nach der Formel

$$\text{Dotierungsgrad} = 100 \cdot \frac{m_{\text{dotiert}} - m_{\text{trocken}}}{m_{\text{trocken}}} = 100 \cdot \frac{m_{\text{Säure}}}{m_{\text{trocken}}} \quad (4.1)$$

berechnet. Dabei bezeichnet m_{trocken} das Gewicht der getrockneten Membran vor dem Dotierungsvorgang und m_{dotiert} das Gewicht der Membran nach dem Dotierungsvorgang. Die Differenz zwischen beiden Massen ergibt das Gewicht $m_{\text{Säure}}$ der Säure, die die Membran während des Dotierungsprozesses aufgenommen hat. Der Dotierungsgrad wird in Gewichtsprozent in Bezug auf die getrocknete Membran angegeben.

Die ABPBI-Membranen in dieser Arbeit wurden auf zwei verschiedene Arten dotiert. Für die meisten Untersuchungen (EIS, IR, Raman) wurden Membranen mit verschiedenen Dotierungsgraden benötigt. Vernetzte ABPBI-Membranen wurden dafür standardmäßig in 110 °C heißer, 85 %-iger Phosphorsäure dotiert. Es wurden Dotierungsgrade von 45 Gew.-% bis 344 Gew.-% erreicht (siehe Abbildung A.1a). Unvernetztes ABPBI besitzt eine geringere thermische und mechanische Stabilität als vernetztes ABPBI und löste sich bei längeren Eintauchzeiten in 85 %-iger Phosphorsäure bei 110 °C auf. Diese Proben wurden daher in 80 °C

heißer Säure dotiert. Die unvernetzten Membranen erreichten Dotierungsgrade von 57 Gew.-% bis 844 Gew.-% (siehe Abbildung A.1a). Auch die laterale Ausdehnung und die Dicke der dotierten Membranen änderten sich mit zunehmendem Phosphorsäuregehalt (siehe Abbildung A.1b). Die Wechselwirkungen zwischen Phosphorsäure und Membran, die zu diesem Quellungsprozess führen, werden in Kapitel 6.1 näher betrachtet.

Für einige der TGA-Untersuchungen in Kapitel 5.1 wurden hingegen Membranen benötigt, die in unterschiedlichen Säurekonzentrationen dotiert wurden, um die Zusammensetzung der Phosphorsäure in der Membran zu untersuchen. Dafür wurden vernetzte ABPBI-Membranen in unterschiedlich hoch konzentrierter Phosphorsäure dotiert. Die Membranen wurden bei 80 °C für ca. 6,5 h in Säure eingelegt. Die niedrige Temperatur wurde gewählt um die Phosphorsäurekonzentration konstant zu halten. Die Konzentrationen des Phosphorsäurebads reichten von 1-molarer Phosphorsäure (10 %-ige Phosphorsäure) bis 14,8-molare Phosphorsäure (85 %-ige Phosphorsäure). Eine höhere Konzentration der Phosphorsäure im Dotierungsbad führte zu einem höheren Dotierungsgrad der Membran (siehe Abbildung A.2).

Der Dotierungsvorgang wird in Anhang A.1 diskutiert.

4.1.2 Herstellung der Gasdiffusionselektroden

Die in den Einzelzelltests verwendeten MEAs wurden aus dotierten ABPBI-Membranen und Gasdiffusionselektroden hergestellt. Die Elektroden wurden mittels eines Rakelbeschichtungsverfahrens hergestellt, das in diesem Unterkapitel vorgestellt wird.

Die Gasdiffusionselektrode besteht aus einer Gasdiffusionsschicht, die als Substrat für die Katalysatorschicht dient. Die Gasdiffusionsschichten, die in dieser Arbeit verwendet wurden, bestanden aus Kohlenstoffvlies und waren mit einer mikroporösen Schicht bedeckt (H2315 CX165, Freudenberg FCCT SE & Co. KG).

Im ersten Schritt der Herstellung der Gasdiffusionselektroden wurde die Katalysatorpaste hergestellt. Diese bestand aus folgenden Bestandteilen:

- Auf Kohlenstoffruß geträgerter Platinkatalysator (20 Gew.-% Pt auf Vulcan XC72, Hi-Spec3000, Johnson Matthey),
- deionisiertes Wasser,
- Lösungsmittelgemisch aus 1-Propanol und 2-Propanol im Volumenverhältnis 1:1,
- PTFE-Dispersion (60 Gew.-% in Lösung, Dyneon GmbH & Co. KG).

Für die Herstellung eines Ansatzes mit 1000 mg Platinkatalysator wurden zuerst 3 ml deionisiertes Wasser über den Katalysator geträufelt. Das Wasser soll das Abbrennen des Katalysators durch das anschließende Hinzufügen von 19,5 ml Lösungsmittel verhindern. Die Mischung aus Platinkatalysator, Wasser und Lösungsmittel wurde 4 min mit einem Ultraschallfinger dispergiert. Dann wurden der Paste 744 µl PTFE-Dispersion zugefügt, so dass die finale Katalysatorschicht zu 40 Gew.-% aus hydrophobem PTFE bestand. Dieses dient als Binder der Katalysatorpaste und verhindert zusätzlich eine Flutung der Elektroden durch die Phosphorsäure. Das Gemisch wurde anschließend weitere 30 min mit dem Ultraschallfinger dispergiert, um die Paste zu homogenisieren.

Im zweiten Schritt wurde die Katalysatorpaste mit einem Filmziehgerät auf die GDL aufgetragen. Dazu wurde das Substrat auf dem Rakeltisch befestigt. Ein Rakel mit einer Innenbreite von 9 cm wurde mit der Katalysatorpaste befüllt und mit einer Geschwindigkeit von $7,5 \text{ mm s}^{-1}$ über die GDL gezogen. Abstandshalter mit einer Dicke von 1 mm sorgten für einen definierten Abstand

zwischen dem Rakel und der GDL und für eine homogene Höhenverteilung der Katalysatorpaste auf der GDL.

Im dritten Schritt wurde die Elektrode über Nacht im Abzug getrocknet und im Anschluss in einem Ofen bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz geheizt (ca. 30 min). Die Edelmetallbeladung wurde über die Gewichtszunahme bestimmt. Die in dieser Arbeit verwendeten Gasdiffusionselektroden besaßen eine Platinbeladung von $(1,6 \pm 0,1) \text{ mg cm}^{-2}$ und eine Schichtdicke von 340 bis 400 μm im getrockneten Zustand.

Im vierten und letzten Schritt wurden die Elektrodenschichten auf die benötigte Elektrodenform zugeschnitten. Für die Standardzellen wurde eine quadratische Elektrodenform mit einer Fläche von $(4,2 \times 4,2) \text{ cm}^2$ benötigt. Da zwischen Elektroden und Membran jedoch noch Dichtungen eingebaut wurden (siehe Kap. 4.1.3), wurde die aktive Fläche in der Zelle auf $14,44 \text{ cm}^2$ reduziert. Die Zellen, die für die *in situ* Raman-Experimente gebaut wurden, besaßen eine aktive Fläche von 49 cm^2 , die Elektroden für diese Experimente wurden auf $(7,2 \times 7,2) \text{ cm}^2$ zugeschnitten. Für Anoden und Kathoden wurden die gleichen Elektrodenschichten benutzt.

4.1.3 Zellzusammenbau

Die Membran-Elektroden-Einheiten wurden erst beim Zusammenbau der Einzelzelle und ohne vorhergehendes Heißpressverfahren assembliert. Die Komponenten der Einzelzelle sind im Folgenden aufgelistet. Die Nummern entsprechen den Beschriftungen in Abbildung 4.1, in der die Komponenten einer Einzelzelle und ihr Aufbau dargestellt sind.

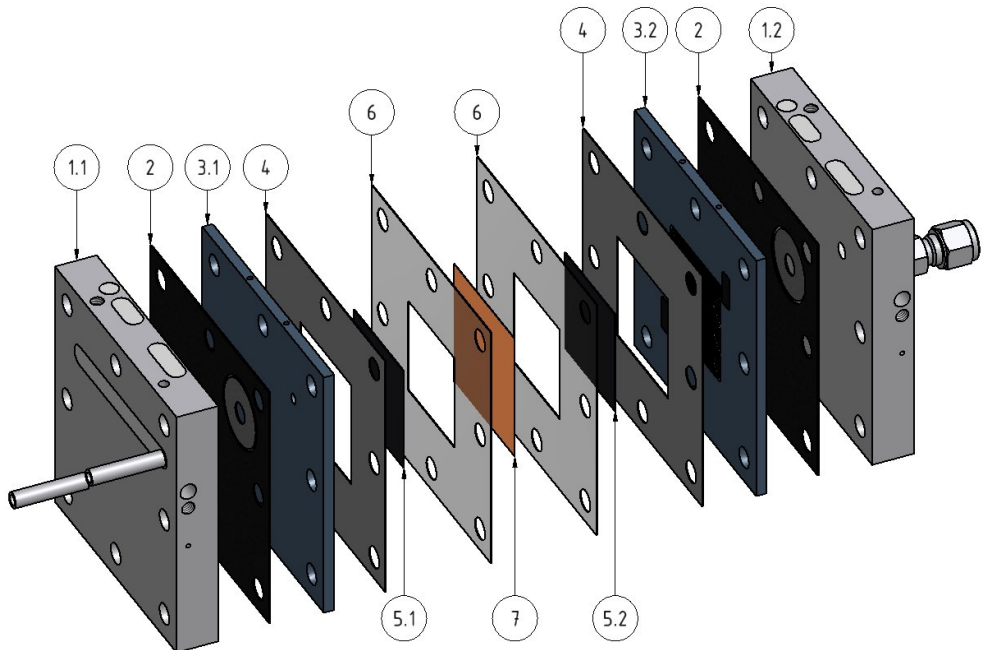


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Aufbaus einer HT-PEFC Einzelzelle. Die Zahlen werden im Text erklärt.

- Die Endplatten (1.1 und 1.2) aus Aluminium sind 16 mm dick und besitzen Öffnungen für Heizungen und Thermoelemente.

4 Experimentelle Durchführung

- Die graphitischen Flowfields (3.1 und 3.2) mit einer Dicke von 4 mm sorgen für die Zuleitung der Gase zur MEA und werden als Spannungsabnehmer genutzt.
- Zwischen den Endplatten und den Flowfields befinden sich 0,5 mm dicke Sigrflex-Dichtungen (2). Diese verbessern den elektrischen Kontakt zwischen den Endplatten und den Flowfields, der durch mechanische Unregelmäßigkeiten aus dem Herstellungsprozess beeinträchtigt werden kann. Des Weiteren garantieren sie die Gasdichtigkeit der Zelle an dieser Stelle.
- Die MEA, an der die elektrochemische Reaktion stattfindet, besteht in dieser Arbeit aus sieben Lagen: der kathodenseitigen GDE (5.1) mit GDL, MPL und Katalysatorschicht, der Membran (7) und der anodenseitigen GDE (5.2) mit GDL, MPL und Katalysatorschicht. Zwischen Membran und Elektroden werden 50 μm dicke PFA (Perfluoralkoxy)-Dichtungen (6) gelegt, um die mechanische Belastung auf die Membran zu verringern.
- Zwischen die Flowfields und die MEA werden auf jeder Seite PFA-Dichtungen (4) gelegt, die je nach Elektrodendicke zwischen 200 und 300 μm dick sind. Diese sorgen für die Gasdichtigkeit der Zelle an der MEA.

Die MEA, bestehend aus den zwei GDEs und der Membran, wurde während des Aufbaus auf 75 % ihrer Ursprungsdicke zusammengepresst, um die Kontaktwiderstände zwischen den einzelnen Komponenten zu verringern. Direkt im Anschluss an die Assemblierung wurde ein Drucktest durchgeführt, um die Gasdichtigkeit der Zelle zu überprüfen.

4.2 Durchführung der *ex situ* Experimente

Ein Großteil der Experimente in dieser Arbeit wurde an reiner Phosphorsäure, an trockenen Polymermembranen und an mit Phosphorsäure dotierten Polymermembranen außerhalb der Brennstoffzelle (*ex situ*) durchgeführt. Im nächsten Abschnitt soll kurz auf die Parameter der unterschiedlichen Messungen eingegangen werden. Die Dotierung der Membranen wurde unmittelbar vor der jeweiligen Messung durchgeführt.

4.2.1 Thermogravimetrische Analyse

Die thermogravimetrische Analyse von Phosphorsäure und Membranen wurde mit dem Gerät STA 6000 (*simultaneous thermal analyzer*) der Firma PerkinElmer durchgeführt. Alle Messungen wurden unter einem Stickstofffluss von 50 ml min^{-1} durchgeführt. Der Stickstoff besaß eine Taupunkttemperatur von $T_D = -50^\circ\text{C}$. In der Probenkammer herrschte somit eine trockene Atmosphäre ($p_{\text{H}_2\text{O}} < 1 \text{ mbar}$ für $T = 23\text{--}200^\circ\text{C}$). Die Thermogravimetrie-Messungen an Phosphorsäure wurden, wenn nicht anders angegeben, an $100 \mu\text{l}$ 85 %-iger Phosphorsäure der Firma Merck durchgeführt. Für die TG-Messungen an Membranen wurden diese sofort nach der Vorbehandlung (Trocknung, Dotierung) in ca. $(3 \times 5) \text{ mm}^2$ große Stücke geschnitten und thermogravimetrisch vermessen. Alle Proben wurden mit einer Rate von 1 K min^{-1} von Raumtemperatur auf 200°C aufgeheizt und anschließend 60 min bei 200°C ausgeheizt. Die Bestimmung der optimalen Heizrate wird in Anhang A.2 besprochen.

4.2.2 Impedanzspektroskopie

Die Leitfähigkeitsmessungen an dotierten Membranen wurden mit elektrochemischer Impedanzspektroskopie an einer eigens dafür konstruierten Vierpunkt-Testzelle durchgeführt [77]. Die dotierte Membran wurde auf eine Größe von ca. $(1 \times 10) \text{ cm}^2$ zugeschnitten und zwischen den vier Platin-Elektroden der Testzelle eingefädelt. Diese wurde in einen Klimaprüfschrank gesetzt, so dass Temperatur und Feuchte kontrolliert werden konnten.

Der Ohmsche Widerstand der Membran wurde mittels Impedanzspektroskopie bestimmt. Gemessen wurde mit einem Autolab PGSTAT302N Potentiostaten (Metrohm Autolab B.V.), der einen Strom von bis zu 2 A ausgibt. Für höhere Ströme wurde zusätzlich ein PP241 Power Booster BOOSTER20A des gleichen Anbieters verwendet, der bis 20 A ausgibt. Der Frequenzbereich von 65 kHz bis 10 mHz wurde mit einer Spannungsamplitude von $\pm 20 \text{ mV}$ gemessen.

Eine Polymermembran lässt sich als Parallelschaltung eines Widerstandes und einer Kapazität beschreiben. Im Nyquist-Plot erscheint das Spektrum als Halbkreis, der mit Hilfe der Autolab Software gefittet werden kann. Der hochfrequente Schnittpunkt des Halbkreises mit der Realachse stellt den Ohmschen Widerstand dar. Aufgrund der Vierpunkttechnik können die Kontaktwiderstände vernachlässigt werden, der Ohmsche Widerstand entspricht dem protonischen Widerstand der dotierten Membran.

Die spezifische Leitfähigkeit σ wurde nach der Formel

$$\sigma = \frac{l}{R \cdot d \cdot w} \quad (4.2)$$

berechnet, mit $l = 1 \text{ cm}$ der Distanz zwischen den inneren Elektroden, d und w der Dicke und Breite der dotierten Membran und R dem mittels der Impedanzmessung bestimmten Ohmschen Widerstand.

4.2.3 Vibrationsspektroskopie

Sowohl die IR- als auch die *ex situ* Raman-Spektren wurden an kommerziell erhältlichen Fourier-Transform-Geräten durchgeführt.

IR-Spektroskopie

Die IR-Messungen wurden mit dem FTIR-Spektrometer Protégé 460 (Nicolet) mit einem DTGS (Deuteriertes Triglycinsulfat)-Detektor durchgeführt. Das Interferometer ist mit einem KBr-Strahlenteiler ausgestattet; die Spiegelgeschwindigkeit betrug $0,3165 \text{ cm s}^{-1}$. Zusätzlich wurde eine ATR-Einheit (*attenuated total reflection*, abgeschwächte Totalreflexion) mit einem ATR-Kristall aus Diamant verwendet (GladiATR, Pike Technologies). Die Proben, die eine Größe von ca. 2 mm^2 besaßen, wurden mittels einer Kugelspitze mit einem Anpressdruck von $0,0468 \text{ MPa}$ auf den Kristall gepresst. Die Auflösung betrug 4 cm^{-1} ; es wurde der Wellenzahlbereich von $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ abgedeckt. Die IR-Spektren wurden anschließend nicht weiter bearbeitet.

Raman-Spektroskopie

Die Raman-Messungen wurden mit einem Bruker RAM II FT-Raman-Modul, gekoppelt an ein Vertex70 Spektrometer, durchgeführt. Für die Anregung der Raman-Moden wurde ein NdYAG Laser mit einer Wellenlänge von $\lambda = 1064 \text{ cm}^{-1}$ benutzt, die Streusignale wurden mit einem Ge-Dioden-Detektor erfasst. Die Proben, die eine Größe von ca. 1 cm^2 besaßen, wurden mit einer spektralen Auflösung von 4 cm^{-1} gemessen. Es wurde der Wellenzahlbereich von $400 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ abgedeckt. Die Spektren wurden anschließend einer Basislinienkorrektur unterzogen. Die Intensität der Spektren wurde auf die Raman-Bande bei 960 cm^{-1} , die der Benzolringschwingung entspricht, normiert (siehe auch Kapitel 6.1).

4.3 Durchführung der *in situ* Experimente im Brennstoffzellenbetrieb

In dieser Arbeit werden auch Messungen an Einzelzellen vorgestellt. In folgendem Kapitel werden zunächst die Standard-Betriebsbedingungen einer Einzelzelle vorgestellt und die Parameter der zeitabhängigen Impedanzspektroskopie besprochen. Anschließend wird auf die Besonderheiten im Aufbau und Betrieb für die *in situ* Raman-Messungen an Einzelzellen eingegangen.

4.3.1 Brennstoffzellenbetrieb

Nach dem Zusammenbau wurden die Zellen in einen am Institut konstruierten Brennstoffzellenteststand eingebaut. Der gesamte Aufbau wurde auf Dichtigkeit überprüft und die Zellen wurden anschließend unter N_2 -Fluss aufgeheizt. Nach dem Erreichen der Betriebstemperatur von 160°C wurde der Gasfluss von Stickstoff auf beiden Elektroden auf Wasserstoff auf der Anode und Luft auf der Kathode umgestellt. Wasserstoff und Stickstoff besaßen einen Taupunkt von $T_D \approx -50^\circ\text{C}$, die Luft hatte einen Taupunkt von $T_D \approx -40^\circ\text{C}$.

Der Massendurchfluss der Reaktanden wurde für Stromdichten von 140 mA cm^{-2} oder größer auf $\lambda_{H_2/Luft} = 2/2$ gesetzt. Für kleinere Stromdichten oder stromlosen Betrieb wurden die Flussraten äquivalent zu denen bei 140 mA cm^{-2} eingestellt. Die Zellen wurden bei Umgebungsdruck am Zellausgang betrieben.

Nach dem Erreichen der Betriebstemperatur wurden die Zellen einer Standard-Einfahrprozedur unterzogen. Die Zellen wurden erst 1 h bei offener Klemmspannung (*open circuit voltage*, OCV) betrieben. Anschließend wurde die Stromdichte sukzessive in Schritten von 25 mA cm^{-2} hoch gesetzt. Jede Stromstufe wurde für mindestens fünf Minuten gehalten, währenddessen wurde die Zellspannung aufgezeichnet. Wenn der Drift der Zellspannung weniger als 5 % betrug, wurde die nächste Stufe angefahren, ansonsten wurde die aktuelle Stufe für weitere 5 min gehalten. Der Strom wurde bis zu einer Stromdichte von 200 mA cm^{-2} erhöht, dann wurden die Zellen 70 h bei dieser Stromdichte betrieben. Anschließend wurde eine Polarisationskurve aufgenommen (siehe Abbildung 4.2a).

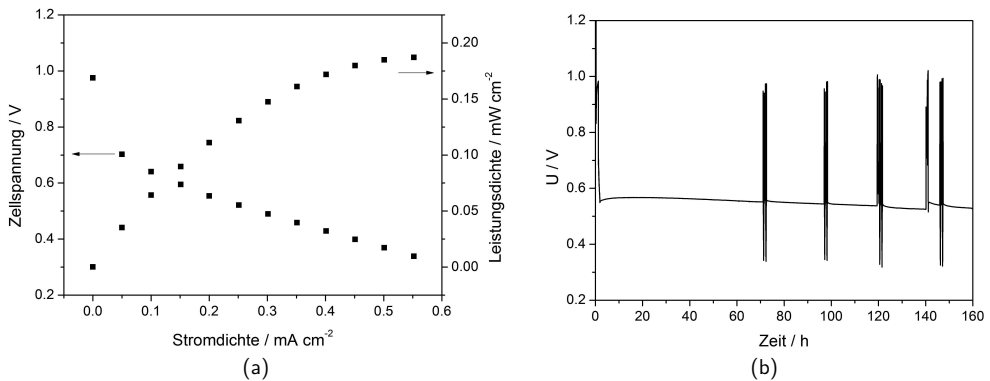


Abbildung 4.2: a) Polarisationskurven nach der Einfahrprozedur (nach 70 h Zellbetrieb) und b) $U(t)$ -Kurve einer Standard-Zelle mit PBI-Membran. $T = 160^\circ\text{C}$, $\lambda_{H_2/Luft} = 2/2$, $p = 1\text{ atm}$.

Dazu wurde die Zelle wieder auf OCV gesetzt. Anschließend wurde die Stromdichte in Schritten

von 50 mA cm^{-2} erhöht und jeweils 1 Minute bei jeder Stromstufe gehalten. Gleichzeitig wurde die Zellspannung aufgezeichnet. Erneut wurde anhand des Spannungsdrifts entschieden, ob die nächste Stromstufe angefahren oder die aktuelle Stufe eine weitere Minute gehalten werden sollte. Nachdem der Schwellenwert von $U \approx 350 \text{ mV}$ erreicht wurde, wurde die Stromdichte wieder in 50 mA cm^{-2} -Schritten gesenkt und die Polarisationskurve in inverse Richtung gemessen. Nach der Aufnahme der Polarisationskurve wurde die Zelle 30 min bei einer Stromdichte von $j = 200 \text{ mA cm}^{-2}$ betrieben, dann wurde eine zweite Polarisationskurve aufgenommen. Anschließend wurden die vier Kurven gemittelt.

In Abbildung 4.2a sind die Polarisationskurven einer Standardzelle mit einer PBI-Membran nach der Einfahrprozedur nach 70 h dargestellt. Die maximale Leistung für diese Zelle betrug 187 mW cm^{-2} bei einer Stromdichte von 550 mA cm^{-2} . In Abbildung 4.2b ist die Zellspannung in Abhängigkeit der Zeit für die Standardzelle dargestellt.

4.3.2 *In situ* Impedanzspektroskopie

Die Impedanzmessungen an der Zelle wurden im galvanostatischen Betrieb durchgeführt. Dabei diente die Anode als Gegen- und Quasi-Referenzelektrode und die Kathode als Arbeitselektrode. Gemessen wurde mit einem Zahner Zennium Potentiostaten (Zahner-Elektrik GmbH & Co. KG), der 2,5 A Strom ausgibt. Für höhere Ströme wurde zusätzlich ein PP241 Power Booster des gleichen Anbieters verwendet, der bis 40 A ausgibt.

Bei OCV und 140 mA cm^{-2} wurde jeweils ein Impedanzspektrum mit einer Spannungsamplitude von $\pm 5 \text{ mV}$ im Frequenzbereich von 100 kHz bis 100 mHz aufgenommen. Aus diesen Spektren wurde der hochfrequente Schnittpunkt der Impedanz mit der Realachse ermittelt (es gilt $\varphi \approx 0^\circ$). Die Mittlung der beiden Werten ergibt die Frequenz, bei der der Ohmsche Widerstand der Zelle gemessen wird. Bei dieser konstanten Frequenz wurde die zeitabhängige Impedanz aufgenommen, um so den Ohmschen Widerstand der Zelle aufzuzeichnen. Dieser entspricht dem protonischen Widerstand des Elektrolyten.

Die Zeitauflösung der Impedanzspektren betrug 12 s für einen Messpunkt. Die zeitabhängigen Messungen wurden bei verschiedenen Betriebsbedingungen durchgeführt. Diese unterschieden sich für die unterschiedlichen Messungen und werden in den entsprechenden Unterkapiteln aufgelistet.

4.3.3 *In situ* Raman-Spektroskopie

Die Raman-Messungen wurden in Düsseldorf an der Heinrich-Heine-Universität am Institut für Physikalische Chemie durchgeführt. Die Arbeitsgruppe für Flüssigphasen-Laserspektroskopie entwickelte einen speziellen Raman-Versuchsaufbau für dieses Experiment, der in Abbildung 4.3 dargestellt ist [136, 137].

Es handelt sich bei diesem Aufbau um einen dispersiven Raman-Aufbau, da dieser im Gegensatz zu einem FT-Aufbau eine höhere Flexibilität bei den verwendeten Komponenten erlaubt. Der Nachteil ist, wie schon in Kapitel 3.3.2 besprochen, die niedrige, energiereiche Wellenlänge. In diesem Aufbau wurde ein He-Ne Laser mit einer Wellenlänge von 632,8 nm und einer Leistung von 6 mW verwendet. Der vom Laser emittierte Strahl wurde über zwei Spiegel auf eine Blende (A) gelenkt, die den Strahl parallelisierte. Das Licht durchlief dann einen Dünnschichtinterferenzfilter (LF), der für die spontane Emission des Lasers nicht durchlässig ist. Der Strahl wurde über einen dichroitischen Strahlteiler (DM) und eine weitere Blende in ein Mikroskop-Objektiv (MO) geleitet (Nikon, CF IC EPI Plan SLWD, 10fache Vergrößerung, Arbeitsabstand: 20,3 mm). Das Objektiv bündelte das Licht, um die Photonendichte zu erhöhen. Anschließend wurde der

Strahl durch einen Quarzglasstab (G) in die Zelle zur Membran geleitet. Das emittierte Licht wurde durch den dichroitischen Strahlteiler (DM), der das Anregungslicht herausfilterte, über eine Fokussier-Linse in den Spektrografen (Kaiser Optical Systems, HoloSpec f/1,8i) geleitet und mit einer CCD-Kamera detektiert (Princeton Instruments, PixisTM 400, 1340x400 Pixel, durch ein Peltier-Element auf -70 °C gekühlt) [136]. Die Raman-Spektren wurden mit einer Belichtungszeit von 1 min aufgenommen. Um die Signalstärke zu erhöhen wurden anschließend jeweils 10 Spektren akkumuliert.

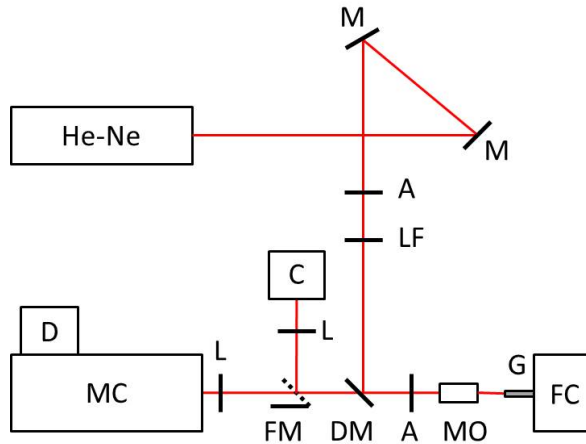


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung des Raman-Aufbaus. He-Ne: Laser, M: Spiegel, A: Blende, LF: Linienfilter, DM: Spektralspiegel, MO: Mikroskop-Objektiv, G: Glasstab, FC: Brennstoffzelle, FM: verstellbarer Spiegel, C: Kamera, MC: Monochromator, D: CCD-Detektor, L: Linse.

Um die Anforderungen der *in situ* Raman-Spektroskopie zu erfüllen, musste eine spezielle Messzelle entwickelt werden. Diese sollte folgende Anforderungen erfüllen:

1. Das Objektiv hat einen Arbeitsabstand von 20,3 mm und muss nahe genug an die Zelle gefahren werden können, um das Anregungslicht auf die Membran zu fokussieren.
2. Das Raman-Licht muss bis zur Membran geleitet werden, da die Wechselwirkung zwischen Membran und Phosphorsäure gemessen werden soll.
3. Die Dichtigkeit der Zelle muss gegeben sein.

Um die erste Anforderung zu erfüllen und das Mikroskop-Objektiv möglichst nahe an den Glasstab heranzuführen zu können, wurde eine Aussparung mit einem Durchmesser von 3 cm und einer Tiefe von 3 mm in die Endplatte gefräst. Der Aufbau der Brennstoffzelle im Raman-Aufbau ist in Abbildung 4.4 dargestellt.

Die zweite Anforderung wurde durch das Einfügen eines Quarzglasstabes in die Zelle erfüllt. Dieser diente als Fenster, durch das das Laserlicht in die Zelle geleitet werden konnte. Der Glasstab hatte einen Durchmesser von 0,73 mm und eine Länge von 6 mm und wurde in *out-of-plane*-Blickrichtung in die Zelle eingeführt. Um den Stab in der Zelle anbringen zu können, mussten Öffnungen in die Endplatte, die Bipolarplatte und die Sigraflex-Dichtung

4 Experimentelle Durchführung

gebohrt werden. Das Loch in der Endplatte wurde in der Mitte der Aussparung angebracht und besaß einen Durchmesser von 1 cm.

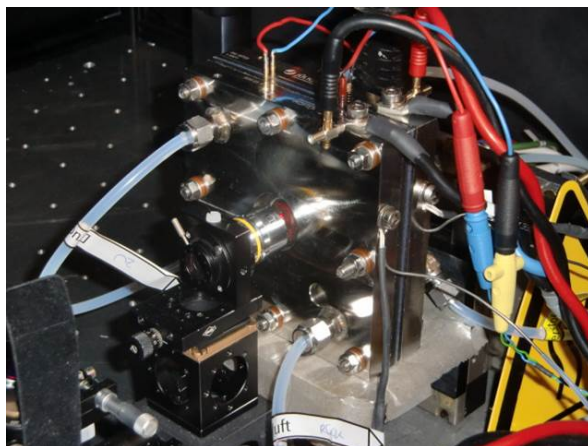


Abbildung 4.4: Aufbau der Raman-Zelle. Um den Arbeitsabstand des Mikroskopobjektivs einzuhalten, wurde eine Aussparung in die Endplatte gefräst.

Das Loch in der Bipolarplatte wies einen Durchmesser von 1 mm auf. Die Öffnung für den Glasstab wurde in einen Steg der Fünffachmäander-Kanalstruktur der Bipolarplatte gebohrt, um den Gasverlust der Zelle zu minimieren und eine Führung für den Glasstab sicherzustellen. Das Loch in der Bipolarplatte ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Den Zugang des Laserlichts zur Membran gewährleistete ein Loch von 2 mm, das in die Elektrode und die GDL geschnitten wurde. In Abbildung 4.6 ist eine MEA mit einem Loch in der kathodischen GDE abgebildet.

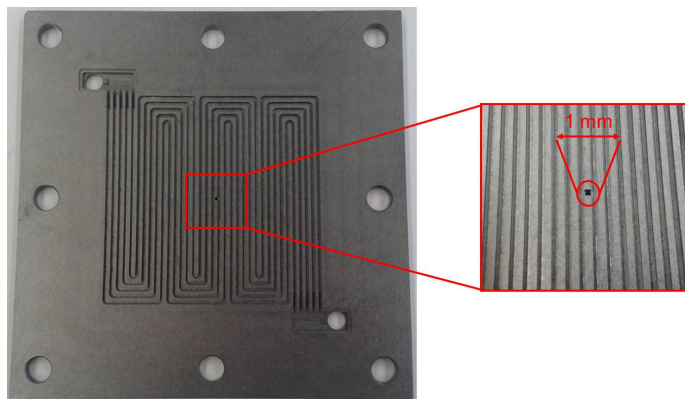


Abbildung 4.5: Bohrung in der Bipolarplatte der Raman-Zelle. Das Loch ist unter einem Steg und hat einen Durchmesser von 1 mm.

Die Gasdichtigkeit der Zelle kann auf mehrere Arten gesichert werden. Zum einen ist, wie schon erwähnt, die richtige Position des Lochs in der Bipolarplatte entscheidend. Zum anderen wurde der Glasstab mit temperaturbeständigen Silikondichtstoff (Scriintec 901) festgeklebt. So wurde die Position des Stabs fixiert und die Dichtigkeit an den Öffnungen in der Bipolarplatte und

in der Endplatte gewährleistet. Um das Risiko einer möglichen Undichtigkeit im Aufbau zu minimieren, wurde die Messung auf der Kathodenseite der Zelle durchgeführt. Sollte die Zelle undicht werden, würde an dieser Seite nur Luft und kein Wasserstoff austreten.

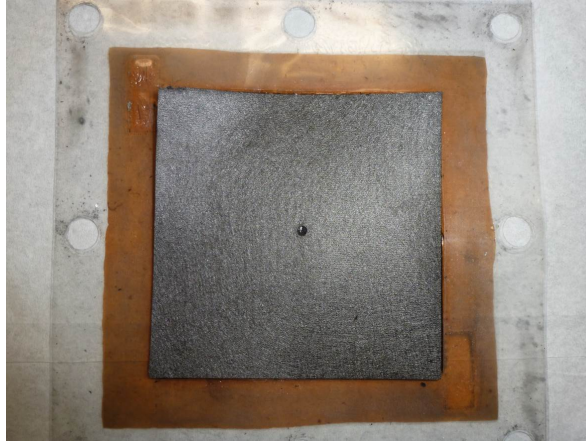


Abbildung 4.6: MEA mit Loch in der kathodischen GDE.

Die MEA der Raman-Zelle (siehe Abbildung 4.6) wurde wie in Kapitel 4.1 beschrieben vorbereitet. Die Membran war mit 370 Gew.-% dotiert, die Elektroden mit $1,7 \text{ mg cm}^{-2}$ Platin beladen. Die aktive Fläche betrug 49 cm^2 . Es wurde keine Standard-Einfahrprozedur durchgeführt. Nachdem die Zelle hochgefahren wurde, wurde eine Polarisationskurve aufgenommen, die in Abbildung 4.7a abgebildet ist. Bei einer Stromdichte von 600 mA cm^{-2} wurde eine Leistungsdichte von 208 mW cm^{-2} erreicht.

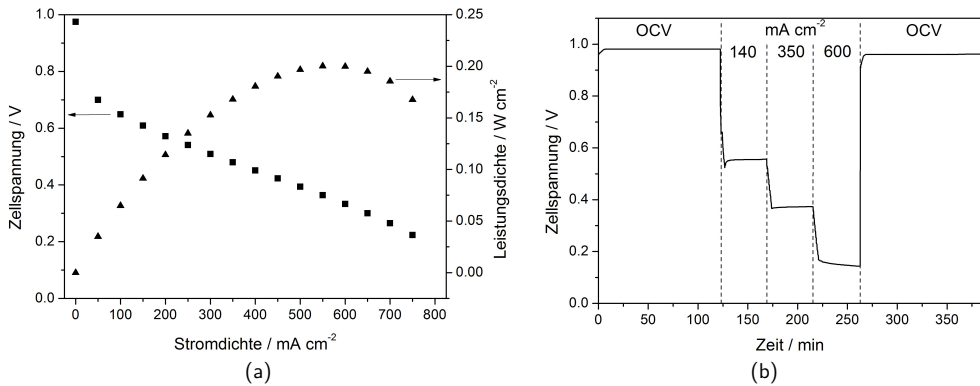


Abbildung 4.7: a) Polarisationskurve der Raman-Zelle bei $T = 160^\circ\text{C}$ und $\lambda_{\text{H}_2/\text{Luft}} = 2/2$. b) $U(t)$ -Kurve der Raman-Zelle bei $T = 160^\circ\text{C}$ und $\lambda_{\text{H}_2/\text{Luft}} = 4/4$.

Für die Messungen der *in situ* Raman-Spektren wurde ein Messprotokoll entwickelt, in Anlehnung an das Messprotokoll aus [31] für Synchrotron-Messungen an der HT-PEFC. Die Zelle wurde bei fünf verschiedenen Stromdichten betrieben. Zuerst wurde sie 120 min im stromlosen

4 Experimentelle Durchführung

Betrieb gefahren. Anschließend wurde die Zelle für jeweils 40 min bei 140, 350 und 600 mA cm⁻² betrieben. Schlussendlich wurde sie wieder für 120 min bei OCV betrieben. In Abbildung 4.7b ist die $U(t)$ -Kurve der Zelle bei diesem Messprogramm mit einer Stöchiometrie von $\lambda_{\text{H}_2/\text{Luft}} = 4/4$ dargestellt.

Nach den Raman-Messungen wurde die MEA der Raman-Zelle am Helmholtz-Zentrum Berlin am Elektronenspeicherring BESSY II an der Versuchsstation der Bundesanstalt für Materialforschung tomographiert. In Abbildung 4.8 sind zwei Tomographie-Aufnahmen dargestellt. Die Löcher in der GDL (Abbildung 4.8a) und in der Katalysatorschicht (Abbildung 4.8b) sind deutlich sichtbar. Die Ränder des Loches in der GDL sind scharf, während die Katalysatorschicht am Rand abgeblättert ist. In Abbildung 4.8b sind die Umrisse einiger Kohlestofffasern zu sehen, die auf der Membran liegen. Bevor eine Raman-Messreihe gestartet wurde, musste daher darauf geachtet werden, dass der Fokus des Raman-Lichtes tatsächlich auf der Membran lag und nicht auf einer Kohlenstofffaser oder einem abgeblätterten Stück der Katalysatorschicht.

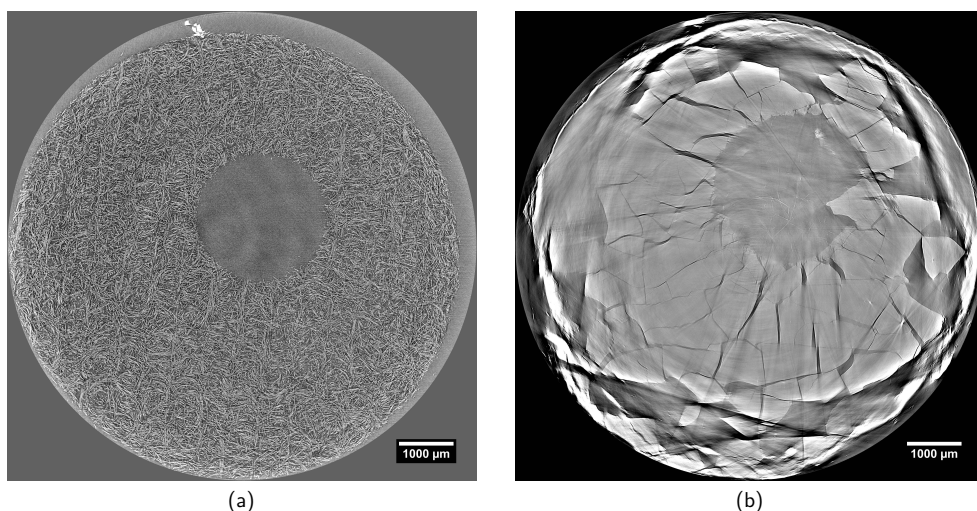


Abbildung 4.8: Tomographie-Aufnahmen der Raman-Zelle. Das Loch in der GDL (a) und der Katalysatorschicht (b) ist deutlich zu erkennen.

4.4 Fehlerbetrachtung

In dieser Arbeit wurden die Fehler auf die einzelnen Messwerte folgendermaßen berechnet.

- Die thermogravimetrischen Messungen wurden zur Bestimmung des Fehlers mit Wiederholungsmessungen verglichen. Der Fehler der Temperatur wurde abgeschätzt, indem bestimmt wurde, wie weit die Tangentenschnittstellen von zwei gleichen Kurven auseinander liegen. Der Fehler der Masse wurde analog anhand der Differenz im Gesamtmassenverlust bestimmt (siehe Abbildung 4.9). Die so bestimmten Fehler von Temperatur und Masse wurden anschließend per Gauß'scher Fehlerfortpflanzung auf alle berechneten Daten angewendet.

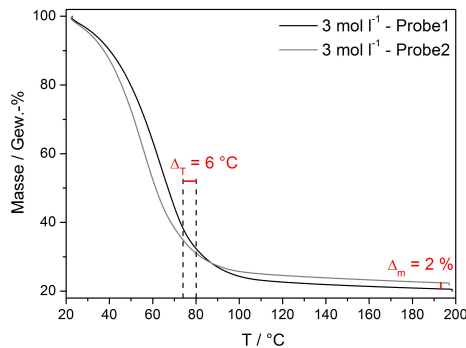


Abbildung 4.9: Abschätzung der Fehler von Masse und Temperatur für thermogravimetrische Messungen am Beispiel der Phosphorsäure.

Die Ergebnisse der thermogravimetrischen Messungen an Membranen haben einen großen Fehler im Vergleich zu den thermogravimetrischen Messungen an Phosphorsäure. Der Grund dafür ist die untersuchte Menge an Säure: während bei den Messungen an reiner Säure 100 µl Säure untersucht wurden, mit einem Gewicht von mehr als 100 mg Gewicht, befanden sich in den dotierten Membranen nur zwischen 20 und 40 mg Säure. Die thermogravimetrischen Messungen an dotierten Membranen weisen deshalb verhältnismäßig größere Fehler auf als die thermogravimetrischen Messungen an reiner Säure.

- Die Fehler auf die Messwerte der Membran wurden anhand der gerätespezifischen Angaben folgendermaßen angenommen:
 - Fehler auf die Gewichtsmessung: 2 mg.
 - Fehler auf die Längenmessung: 0,05 cm.
 - Fehler auf die Dickenmessung: 0,0005 cm.
 - Fehler auf den Ohmsche Widerstand: 1 %.

Mittels Gauß'scher Fehlerfortpflanzung wurden anschließend die Fehler auf den Dotierungsgrad, die spezifische Leitfähigkeit und die Aktivierungsenergie der dotierten Membran bestimmt.

- Sowohl die IR-Spektren als auch die Raman-Spektren wurden mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} aufgenommen. Dieser Fehler wird in den betroffenen Kapiteln nicht weiter erwähnt, da er für alle Wellenzahlen gleich ist.

5 Physikochemische Eigenschaften des Phosphorsäure-ABPBI-Systems

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Phosphorsäure auf die Elektrolyteigenschaften untersucht. Dazu wird zuerst mittels thermogravimetrischer Analyse betrachtet, wie sich die Zusammensetzung der reinen Säure und der Säure in Verbindung mit der Membran bei hohen Temperaturen verändert. Anschließend wird der Einfluss der Zusammensetzung der Säure auf die Leitfähigkeit der Membran sowohl *ex situ* als auch in der Zelle bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen mittels EIS untersucht.

5.1 Zusammensetzung der Phosphorsäure

Im Folgenden wird die Zusammensetzung der Phosphorsäure in der Membran bei hohen Temperaturen näher betrachtet. Dazu wird erst die Zusammensetzung der reinen Phosphorsäure bei Temperaturen bis 200 °C untersucht. Daraus können erste Schlüsse auf das Verhalten der Säure gezogen werden. Im Anschluss wird das Verhalten der Phosphorsäure in der Membran bei Temperaturen bis 200 °C untersucht. Aus diesen Betrachtungen können Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Säure in der Membran bei Betriebstemperaturen gezogen werden.

5.1.1 Zusammensetzung der reinen Phosphorsäure

Um die Zusammensetzung von Phosphorsäure zu untersuchen, wurden verschiedene Phosphorsäurelösungen thermogravimetrisch untersucht. Die Proben besaßen alle das gleiche Volumen (100 μl) und wurden dem gleichen Messprotokoll unterzogen (siehe Kapitel 4.2). Das thermogravimetrische Signal von 85 %-iger Phosphorsäure ist in Abbildung 5.1 dargestellt.

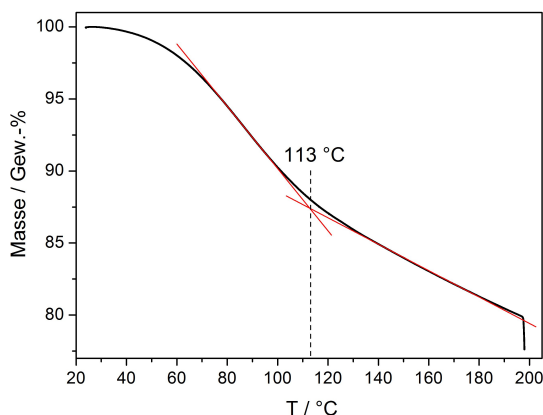


Abbildung 5.1: Thermogravimetrisches Signal von 85 %-iger Phosphorsäure. An die zwei Steigungen des Massesignals können Tangenten angelegt werden, deren Schnittpunkt sich bei $(113 \pm 6)^\circ\text{C}$ befindet. Die Heizrate betrug 1 K min^{-1} .

Die Masse der Lösung (in % vom Anfangsgewicht) ist gegen die Temperatur aufgetragen. Es können drei Kurventeile unterschieden werden:

- Am Anfang der Kurve, bei Temperaturen von 20 °C bis 40 °C, findet noch keine signifikante Verdampfung statt, somit ist bei diesen Temperaturen kaum Gewichtsverlust zu beobachten.
- Ab etwa 40 °C beginnt ein deutlicher Massenverlust, der sich bis ca. 100 °C durch eine monoton fallende Kurve mit negativer Krümmung auszeichnet, die zwischen 70 °C und 100 °C nahezu linear ist. Ab 100 °C beginnt sich die Steigung des Massenverlustes zu ändern.
- Ab Temperaturen von etwa 120 °C steigt der Massenverlust wieder nahezu linear mit der Temperatur.

Die Änderung der Steigung im thermogravimetrischen Signal weist darauf hin, dass zwei verschiedene Mechanismen dem Gewichtsverlust zugrunde liegen. Um diese zu veranschaulichen, werden zwei Tangenten an die zwei unterschiedlichen Steigungen des Signals angelegt und deren Schnittstelle bestimmt. Die Tangenten werden manuell angelegt, so dass sich ein möglichst großer Teil der Tangente mit dem Kurvenverlauf deckt.

Für die 85 %-ige Phosphorsäurelösung, deren thermogravimetrisches Signal in Abbildung 5.1 abgebildet ist, liegt die Tangentenschnittstelle bei (113 ± 6) °C. Der Gesamtgewichtsverlust der Säure kann so in zwei unterschiedliche Gewichtsverluste zerlegt werden. Der erste Verlust von $(13,4 \pm 2,9)$ % ist auf das Verdampfen des Wassers in der Säure zurückzuführen. Es handelt sich hierbei um das Wasser, das in der Phosphorsäurelösung enthalten ist. Um die unterschiedlichen Verluste klar zu unterscheiden, wird dieses Wasser zukünftig als freies Wasser bezeichnet. Der zweite Verlust von $(10,4 \pm 1,9)$ %, der bei 113 °C startet, wird der Kondensation der Orthophosphorsäure H_3PO_4 zugeschrieben. Diese dehydratisiert bei hohen Temperaturen nach der Gleichung 2.5 zu Pyrophosphorsäure $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Das dabei produzierte Wasser verdampft und verursacht so den zweiten Gewichtsverlust im thermogravimetrischen Signal der Phosphorsäure.

Unterschiedliche Konzentrationen

Die Dehydratisierung der Phosphorsäure hat also einen Einfluss auf den Verlauf des thermogravimetrischen Signals. Dies ermöglicht die Nutzung der thermogravimetrischen Signale zur Untersuchung der Kondensation der Orthophosphorsäure unter verschiedenen Bedingungen. Zu diesem Zweck wurden sieben verschiedene Phosphorsäurekonzentrationen thermogravimetrisch analysiert. Die untersuchten Konzentrationen reichten von 1-molarer Phosphorsäure (10 Gew.-% H_3PO_4) bis 14,8-molare Phosphorsäure (85 Gew.-% H_3PO_4). Die thermogravimetrischen Signale der unterschiedlich hoch konzentrierten Phosphorsäurelösungen sind in Abbildung 5.2a dargestellt.

An jede Kurve aus Abbildung 5.2a wurden zwei Tangenten angelegt und die Temperatur der Schnittstellen bestimmt. Abbildung 5.2b zeigt den Anstieg der Temperaturen der Schnittstellen mit der Konzentration. Das freie Wasser in der Lösung wird mit steigender Konzentration also erst bei höheren Temperaturen komplett verdampft. Da in den hochkonzentrierten Säuren insgesamt verhältnismäßig weniger Wasser enthalten ist, ist auch weniger Wasser an der Flüssigkeitsoberfläche vorhanden. Je höher die Konzentration der Säure, desto niedriger ist der Diffusionskoeffizient [138]. Es dauert daher länger, das Wasser an die Oberfläche zu transportieren, wo es verdampfen kann. Die Verdampfungsgeschwindigkeit des Wassers sinkt von ca. $1,2 \text{ mg min}^{-1}$ für eine 1-molare Säure auf ca. $0,1 \text{ mg min}^{-1}$ für eine 14,8-molare Säure.

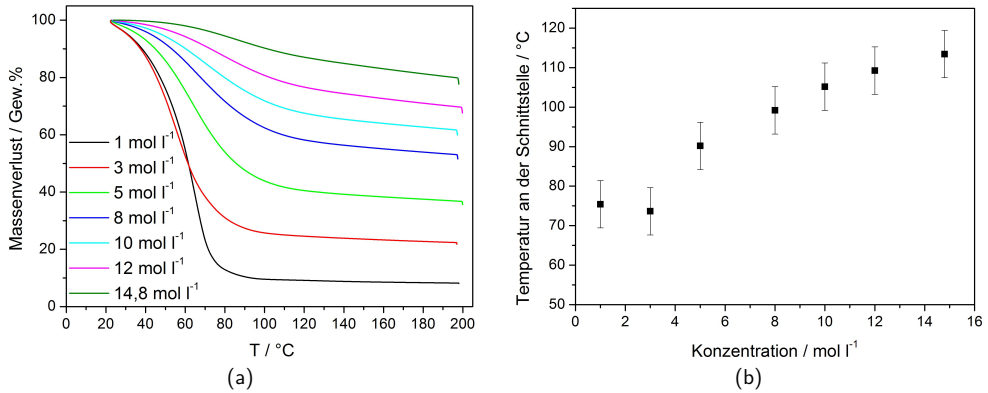


Abbildung 5.2: a) Thermogravimetrisches Signal von unterschiedlich hoch konzentrierten Phosphorsäurelösungen. Die Kurve bei $14,8 \text{ mol l}^{-1}$ ist identisch zu der in Abbildung 5.1 abgebildeten Kurve. Die Heizrate betrug 1 K min^{-1} . b) Temperatur an der Tangentenschnittstelle für die thermogravimetrischen Signale unterschiedlich konzentrierter Phosphorsäure.

Der Massenverlust vor der Schnittstellentemperatur kann nun wie oben dem Verdampfen von freiem Wasser zugeordnet werden, der Massenverlust nach der Schnittstellentemperatur dem Verlust durch Kondensation der Säure. Durch diese Zuordnung wird eine Quantifizierung der Verluste entsprechend ihrer Mechanismen möglich. Diese wurde in Abbildung 5.3a graphisch aufbereitet.

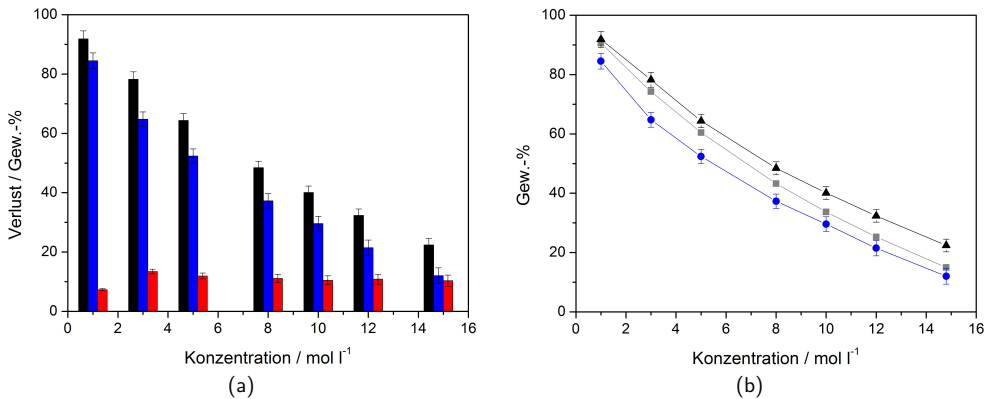


Abbildung 5.3: Massenverluste der Phosphorsäure in Abhängigkeit der Ausgangskonzentration. a) Schwarz: Gesamtverlust. Blau: Verlust durch freies Wasser. Rot: Verlust durch Wasser, das durch Kondensation der Phosphorsäure produziert wurde. b) Gesamtverlust im Vergleich zum Gehalt an freiem Wasser in der Lösung. Graue Quadrate: Gehalt an freiem Wasser in der Lösung. Schwarze Dreiecke: Gesamtverlust. Blaue Kreise: Verlust vor der Tangentenschnittstelle.

Der Gesamtverlust nimmt mit zunehmender Konzentration der Lösung ab, da weniger freies Wasser in der Lösung vorhanden ist. Der Verlust durch Kondensation der Säure nimmt erst zu und bleibt dann konstant bei einem Wert von $(10,8 \pm 1,4) \text{ Gew.-%}$. Unabhängig von der

Ausgangskonzentration der Lösung dehydratisiert also der gleiche Anteil an Orthophosphorsäure. Um zu überprüfen, ob es sich bei dem zweiten Massenverlust tatsächlich um den Verlust von Wasser handelt, das durch Kondensation der Säure produziert wurde, ist in Abbildung 5.3b der zu Beginn in der Lösung vorhandene Gehalt an freiem Wasser gegen die Konzentration der Lösung aufgetragen. Zusätzlich wurde der erste Verlust, der bis zur Temperatur der Tangentschnittstelle verdampft ist, aufgetragen. Unabhängig von der Konzentration der Lösung verdampfen bis zum Schnittpunkt (87 ± 4) % des Wassergehaltes der Lösung. Bis zu dieser Temperatur ist demnach tatsächlich fast das gesamte freie Wasser der Lösung verdampft. Es handelt sich also um einen fließenden Übergang zwischen den beiden Verlustprozessen. Die Temperatur der Tangentschnittstellen liefert eine qualitative Aussage, ab wann die Dehydratisierung der Phosphorsäure bedeutend wird.

In Abbildung 5.3b ist zusätzlich zum Wasserverlust auch der Gesamtmassenverlust der Lösungen dargestellt. Die Proben verlieren mehr Gewicht, als insgesamt an freiem Wasser in ihnen enthalten ist. In der Literatur wurde gezeigt, dass bei Temperaturen um 225°C nur 0,009 Gew.-% P_4O_{10} in der Dampfphase über einer kochenden Phosphorsäurelösungen vorhanden sind [139]. Der Verlust an P_2O_5 kann also in erster Näherung vernachlässigt werden. Die einzige Erklärung für den zweiten Gewichtsverlust ist daher der Verlust von Wasser, das durch die Kondensation der Orthophosphorsäure zu Pyrophosphorsäure produziert wurde.

Die thermogravimetrischen Messungen können herangezogen werden, um die Zusammensetzung der Phosphorsäure bei unterschiedlichen Bedingungen zu bestimmen. Da Phosphorsäure nicht nur nach Gleichung 2.5 und 2.6 zu Pyro- und Polyphosphorsäure kondensiert, sondern auch langkettige, verzweigte Polyphosphorsäuren produziert werden [32], wird die Zusammensetzung der Einfachheit halber als Funktion von P_2O_5 angegeben (Berechnung nach Tabelle 2.1).

In Abbildung 5.4 sind die Zusammensetzungen der jeweiligen Phosphorsäurelösungen am Start der Messung in Abhängigkeit der Konzentration dargestellt. Die eingezogenen Linien zeigen die Zusammensetzung der Phosphorsäure bei spezifischen P_2O_5 -Anteilen an.

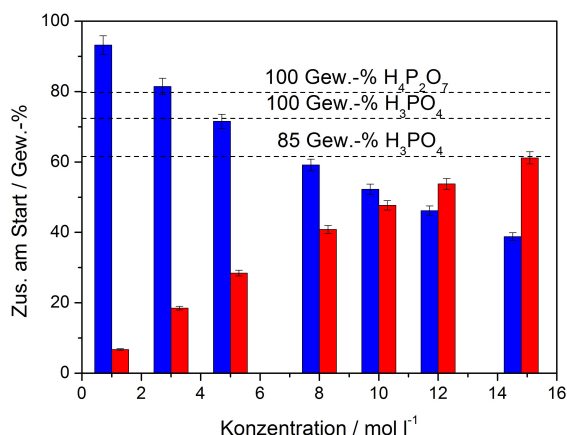


Abbildung 5.4: Zusammensetzung der Phosphorsäure in Abhängigkeit ihrer Ausgangskonzentration am Start der Messung. Die eingezogenen Linien zeigen die Zusammensetzung der Phosphorsäure bei spezifischen P_2O_5 -Anteilen an (nach Tabelle 2.1). Blaue Balken: Anteil an H_2O . Rote Balken: Anteil an P_2O_5 .

- Die unterste Linie liegt bei 61,6 Gew.-% P_2O_5 . Dies entspricht 85 Gew.-% H_3PO_4 und

damit der Zusammensetzung der hochkonzentrierten Phosphorsäure.

- Die mittlere Linie liegt bei 72,4 Gew.-% P_2O_5 . Dies entspricht 100 Gew.-% H_3PO_4 . Spätestens wenn diese Linie überschritten wird ist Pyrophosphorsäure in der Lösung vorhanden. Es handelt sich hierbei jedoch nicht um eine absolute Aussage, auch vorher sind schon $H_4P_2O_7$ -Moleküle in der Lösung vorhanden (siehe auch Abbildung 2.2). Die Linie dient nur der qualitativen Beschreibung der Zusammensetzung der Säure.
- Die obere Linie liegt bei 79,8 Gew.-% P_2O_5 . Dies entspricht 100 Gew.-% $H_4P_2O_7$. Wird diese Linie überschritten, liegt Polyphosphorsäure in der Lösung vor. Auch hierbei handelt es sich um eine qualitative, und nicht eine absolute, Aussage.

In Abbildung 5.5 sind die aus Abbildung 5.3 berechneten Zusammensetzungen der Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration bei der Temperatur des jeweiligen Tangentenschnittpunktes angegeben. Das Verhältnis von H_2O zu P_2O_5 hat sich durch das Verdampfen des freien Wassers deutlich verschoben. Bei der Tangentenschnittstellentemperatur liegen die Zusammensetzungen der Lösungen jedoch noch unter 72,4 Gew.-% P_2O_5 . Die Dehydratisierung der Ortho- zu Pyrophosphorsäure hat also bei Temperaturen unter der Schnittstellentemperatur schon angefangen, ist aber noch nicht dominierend. Die Unterschiede sind jedoch größtenteils kinetisch bedingt, da die Tangentenschnittstellentemperaturen bei unterschiedlichen Temperaturen liegen und sich beim Heizen kein stationärer Zustand einstellt.

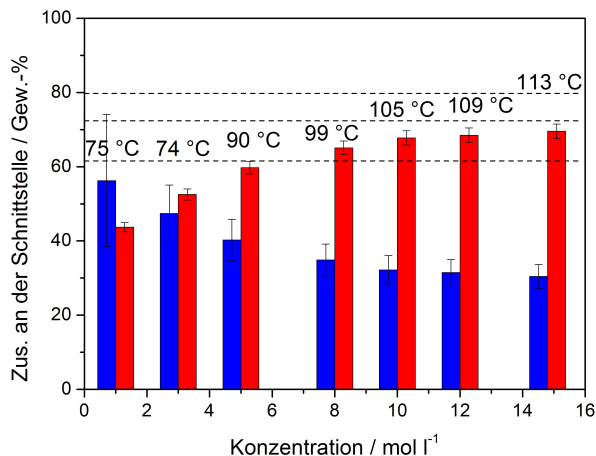


Abbildung 5.5: Zusammensetzung der Phosphorsäure in Abhängigkeit ihrer Ausgangskonzentration bei der jeweiligen Temperatur der Tangentenschnittstelle. Die eingezogenen Linien zeigen die Zusammensetzung der Phosphorsäure bei spezifischen P_2O_5 -Anteilen an (siehe Abbildung 5.4). Blaue Balken: Anteil an H_2O . Rote Balken: Anteil an P_2O_5 .

Auch bei 160 °C, der Betriebstemperatur einer HT-PEFC, wurde die Zusammensetzung der Phosphorsäurelösungen bestimmt (Abbildung 5.6a). Dafür wurde der Verlust bis 160 °C berechnet und daraus ermittelt, wie viel H_2O verdampft ist. Jede Probe, unabhängig von ihrem Wassergehalt am Start, weist bei 160 °C das gleiche Verhältnis von H_2O zu P_2O_5 auf. Der Gewichtsanteil an P_2O_5 hat für alle Lösungen 72 Gew.-% überschritten und entspricht im Schnitt (76 ± 3) Gew.-%. In jeder der untersuchten Lösungen findet also unabhängig von ihrer Ausgangskonzentration bei 160 °C Kondensation der Orthophosphorsäure statt (siehe

Abbildung 2.2).

In Abbildung 5.6b ist die Zusammensetzung der Lösungen am Ende der Messung, nach Aufheizen in der TG bis 200 °C und anschließender Verweildauer von 1 h bei 200 °C, dargestellt. Es kann von einem quasi-stationären Zustand der Säure ausgegangen werden. Das weitere Verdampfen von Wasser hat zu einer zusätzlichen Verschiebung des Verhältnisses von H_2O zu P_2O_5 und zu einer weiteren Dehydratisierung der Säure geführt. Die Zusammensetzung bleibt auch bei höheren Temperaturen unabhängig von der Ausgangskonzentration der Lösung und entspricht im Schnitt (81 ± 2) Gew.-%. Dies ist das erwartete Verhalten und wird durch die Literatur bestätigt (siehe Abbildung 2.3a [33]).

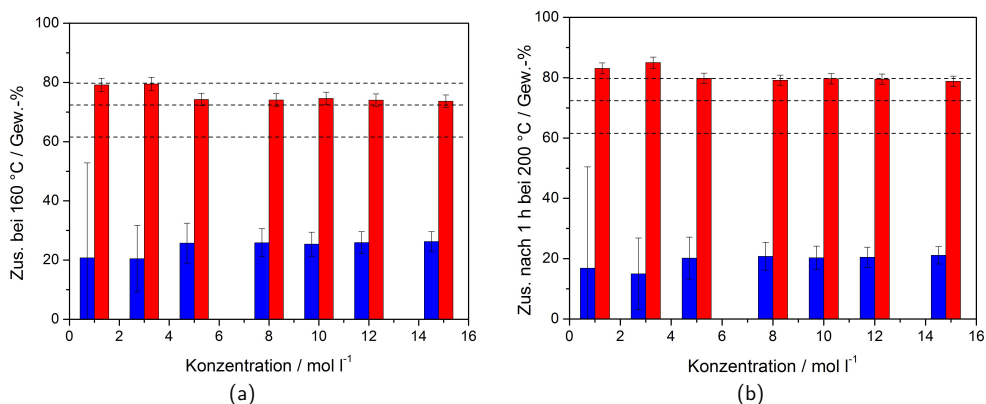


Abbildung 5.6: Zusammensetzung der Phosphorsäure in Abhängigkeit ihrer Ausgangskonzentration a) bei 160 °C und b) nach 1 h bei 200 °C. Die eingezeichneten Linien zeigen die Zusammensetzung der Phosphorsäure bei spezifischen P_2O_5 -Anteilen an (siehe Abbildung 5.4). Blaue Balken: Anteil an H_2O . Rote Balken: Anteil an P_2O_5 .

Es wurde gezeigt, dass das thermogravimetrische Signal von unterschiedlichen Phosphorsäurelösungen durch zwei Gewichtsverluste geprägt wird. Im ersten Verlust verdampft vor allem das freie Wasser aus der Lösung. Im zweiten Gewichtsverlust verdampft das Wasser, das durch Dehydratisierung der Orthophosphorsäure produziert wurde.

Bei den in der TGA geltenden Bedingungen (einem Taupunkt des Inertgases von $T_D = -50$ °C) setzt die Dehydratisierung der Säure je nach Konzentration der Lösung bei Temperaturen zwischen 70 und 120 °C ein. Die unterschiedlichen Temperaturen sind kinetisch bedingt, liegen jedoch alle weit unter der Betriebstemperatur der HT-PEFC. Es konnte gezeigt werden, dass bei diesen Bedingungen die Zusammensetzung der Säure bei 160 °C unabhängig von ihrer Ausgangskonzentration (76 ± 3) Gew.-% P_2O_5 entspricht und nicht mehr aus reiner Orthophosphorsäure besteht. Bei einer Temperatur von 160 °C und einem Taupunkt $T_D = -50$ °C beträgt der Wasserdampfpartialdruck über der Lösung ca. 0,1 mbar. Dies entspricht laut MacDonald *et al.* [35] einer Zusammensetzung der Phosphorsäure von über 75 Gew.-% P_2O_5 . Dies bestätigt die Ergebnisse der TGA.

In der Brennstoffzelle beträgt der Wasserdampfpartialdruck auf der Kathodenseite aufgrund von H_2 -Gasdurchtritt von der Anoden- zur Kathodenseite durch die Membran und anschließender Rekombination mit dem Sauerstoff am Zellausgang im stromlosen Betrieb je nach Gasdurchfluss 3 bis 8 mbar [71]. Da schon eine geringe Änderung des Wasserdampfpartialdrucks zu großen Änderungen in der Zusammensetzung führen kann (siehe Abbildung 2.3b), gelten die Werte für

die Zusammensetzung der Säure, die in der TGA an reiner Phosphorsäure und unter den oben genannten Bedingungen gemessen wurden, nicht ohne Weiteres für den Zellbetrieb. Sie liefern jedoch erste Hinweise auf die Vorgänge im Elektrolyten bei hohen Temperaturen und niedrigen Wasserdampfpartialdrücken.

Die Phosphorsäure liegt zudem im Elektrolyten nicht in ihrer reinen Form vor, sondern wechselwirkt mit der Membran. Der Einfluss dieser Wechselwirkung auf die Zusammensetzung der Säure wird im nächsten Unterkapitel betrachtet.

5.1.2 Zusammensetzung der Phosphorsäure in der Membran

Die Zusammensetzung der reinen Säure bei hohen Temperaturen und den Bedingungen in der TGA liefert erste Hinweise auf die mögliche Zusammensetzung der Säure in der Zelle bei Betriebsbedingungen. Die Phosphorsäure liegt in der Brennstoffzelle jedoch nicht in reiner Form vor, sondern wechselwirkt mit dem Polymer. Es ist daher notwendig, den Zustand der Säure in Wechselwirkung mit der Membran genauer zu betrachten.

Bevor das thermogravimetrische Signal der dotierten Membran betrachtet werden kann, muss das Signal des undotierten Polymers untersucht werden (siehe Abbildung 5.7). Die Membran ohne Vorbehandlung zeigt im thermogravimetrischen Signal einen Massenverlust von $(6,0 \pm 0,8)$ Gew.-%. Dieser Verlust entsteht durch das Verdampfen von in der Membran enthaltenem Wasser und Lösungsmitteln aus dem Herstellungsprozess. Daher werden die Membranen, wie in Kapitel 4.1 beschrieben, vor der Dotierung bei 150°C im Ofen getrocknet. Um die optimale Trocknungsdauer zu bestimmen, wurden die Membranen für unterschiedliche Zeiten in den Ofen gelegt und anschließend sofort in der TG gemessen. Unabhängig von der Trocknungsdauer verliert die Membran in der thermogravimetrischen Analyse noch $(1,9 \pm 0,1)$ Gew.-% ihrer Masse (siehe Abbildung 5.7). Dieser Gewichtsverlust entsteht wahrscheinlich durch Wasser, das die hygroskopische Membran nach dem Trocknen aus der Umgebungsluft aufnimmt. Die Membranen wurden daher für alle Experimente vor der Dotierung 30 min bei 150°C im Ofen getrocknet. Im weiteren Verlauf des Kapitels wird der Gewichtsverlust der getrockneten Membran nicht mehr berücksichtigt, da er im Vergleich zu dem durch die Säure in der Membran hervorgerufenen Massenverlust vernachlässigbar klein ist.

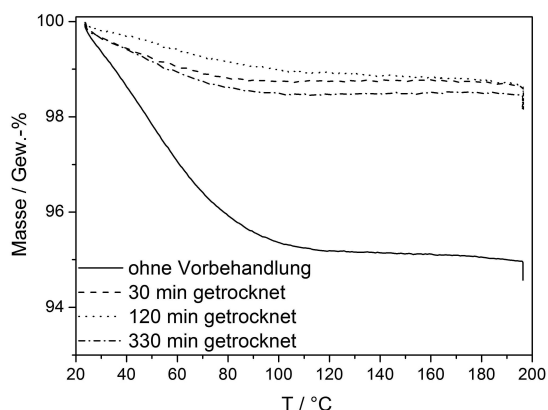


Abbildung 5.7: Thermogravimetrisches Signal der undotierten ABPBI-Membran. Die Heizrate betrug 1 K min^{-1} .

In Abbildung 5.8a ist das thermogravimetrische Signal einer mit 356 Gew.-% Phosphorsäure dotierten Membran im Vergleich zu dem der trockenen Membran aufgetragen. Die dotierte Membran zeigt einen Gewichtsverlust von $(20,9 \pm 2,6)$ Gew.-%, der in zwei Bereiche unterteilt werden kann. Bei Temperaturen bis 80°C verliert das Polymer $(13,4 \pm 2,7)$ Gew.-% durch das Verdampfen von schwach gebundenem Wasser. Der Begriff „schwach gebundenes Wasser“ umfasst in diesem Fall sowohl das Wasser, das vom Polymer absorbiert wurde (siehe Abbildung 5.7) als auch das Wasser, das durch die Dotierung mit Phosphorsäure in die Membran eingebracht wurde. Ab $(120 \pm 6)^\circ\text{C}$ sieht man einen zweiten ausgeprägten Gewichtsverlust von $(7,5 \pm 2,3)$ Gew.-%. Hierbei handelt es sich um Wasser, das laut Gleichung 2.5 durch Kondensation der Orthophosphorsäure freigesetzt wird. Es kann ausgeschlossen werden, dass es sich bei diesem zweiten Gewichtsverlust um einen Effekt der Membran handelt, da dieser nicht im thermogravimetrischen Spektrum der reinen Membran in Abbildung 5.7 auftaucht. Zwischen den beiden Gewichtsverlusten befindet sich ein Plateau.

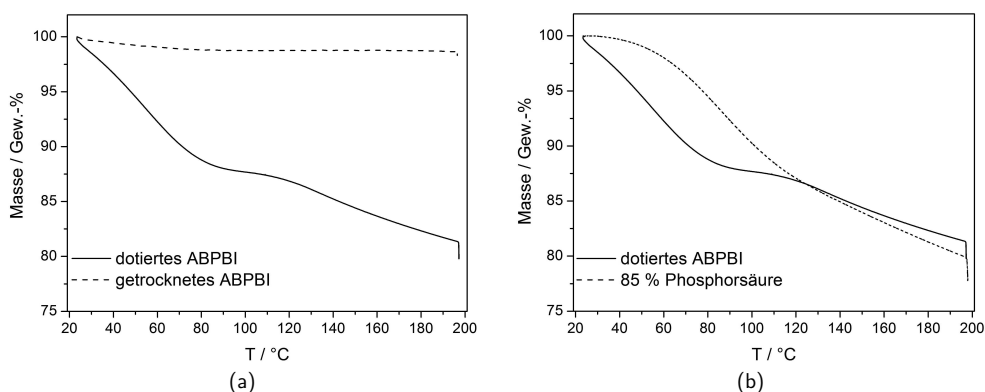


Abbildung 5.8: Thermogravimetrisches Signal einer mit 85 %-iger Phosphorsäure dotierten Membran (Dotierungsgrad: 356 Gew.-%) im Vergleich mit dem thermogravimetrischen Signal a) einer undotierten Membran und b) von 85 %-iger Phosphorsäure. Die Heizrate betrug 1 K min^{-1} .

In Abbildung 5.8b werden die thermogravimetrischen Signale von reiner Phosphorsäure und von mit Phosphorsäure dotiertem ABPBI miteinander verglichen. Zwei Punkte verdienen besondere Aufmerksamkeit:

- Im Signal der dotierten Membran startet der Massenverlust ohne Verzögerung. Dabei handelt es sich um einen kinetischen Effekt. Die Säure im Tiegel (mit einem Innendurchmesser von 6,4 mm) besitzt eine Oberfläche von ca. 32 mm^2 . Die zu vermessenden Membranstücke von ca. $(1 \times 2)\text{ cm}^2$ hingegen werden in Schnipsel mit einer Größe von ca. $(3 \times 5)\text{ mm}^2$ geschnitten. Sie besitzen damit eine Oberfläche von mindestens 420 mm^2 , an der Wasser verdampfen kann. Damit ist die Oberfläche von dotiertem ABPBI im TGA-Tiegel 13-mal größer als die Oberfläche der Phosphorsäure. Wenn man davon ausgeht, dass der Stoffübergang proportional zur Oberfläche ist, sollte der Massenverlust also nach kleinen Zeiten mit der Fläche korrelieren. Nach 1 min Aufheizen hat die ABPBI-Membran 0,4 % ihrer Dotierungsmasse verloren, die Phosphorsäure jedoch erst 0,04 % ihrer Masse. Das dotierte ABPBI verliert also bei kleinen Zeiten 10mal so schnell Wasser wie die Phosphorsäure. Dies ist in der gleichen Größenordnung wie die abgeschätzten Oberflächenverhältnisse.

- Beide Signale werden durch die Dehydratisierung der Phosphorsäure beeinflusst. Das Plateau zwischen den beiden Gewichtsverlusten im thermogravimetrischen Signal der Membran lässt sich durch die Wechselwirkung zwischen der Säure und der Membran erklären, die in Kapitel 6.1 besprochen wird. In der reinen Phosphorsäure kann der Prozess der Kondensation ungehindert ablaufen. Im Polymer sind die Säuremoleküle jedoch an den Imidazolring gebunden und auch die Kondensation ungebundener Moleküle ist durch das Polymer-Rückgrat sterisch gehemmt. Die thermische Energie wird genutzt, um die Bindungen zwischen Säure und Polymer zu lösen und die Kondensation zu ermöglichen. Währenddessen verdampft kaum noch Wasser, im thermogravimetrischen Signal entsteht ein Plateau. Die Lage des Plateaus im Temperaturbereich kann folgendermaßen interpretiert werden:
 - Die Starttemperatur des Plateaus wird als Maß für die Verdampfung des schwach gebundenen Wassers angenommen. Je höher diese Temperatur, desto schwieriger ist es, das Wasser aus der Membran zu verdampfen.
 - Die Endtemperatur wird als die Temperatur angesehen, ab der die Kondensation der Phosphorsäure einen relevanten Einfluss auf das thermogravimetrische Signal der Membran hat, und damit als die Temperatur, ab der die Orthophosphorsäure dehydratisiert.
 - Die Länge des Plateaus ist ein Maß für die Energie, die benötigt wird, um die Bindungen zwischen Phosphorsäure und Polymer zu lösen und die sterische Hemmung der Kondensation zu überwinden.

Die Start- und Endtemperatur des Plateaus werden analog zu den Schnittstellentemperaturen im Phosphorsäuresignal durch Anlegen von Tangenten bestimmt (siehe Abbildung 5.1). Die Endtemperatur des Plateaus in Abbildung 5.8b liegt bei $(117 \pm 6)^\circ\text{C}$.

Das thermogravimetrische Signal der mit Phosphorsäure dotierten Membran hebt sich deutlich von dem der reinen Phosphorsäure ab. Die Wechselwirkungen zwischen Membran und Säure beeinflussen also das thermische Verhalten und damit auch die Zusammensetzung der Phosphorsäure in der Membran.

Der Einfluss dieser Wechselwirkung soll nun näher betrachtet werden. Da verschiedene Parameter unterschiedliche Auswirkungen auf das thermogravimetrische Signal zeigen, werden diese einzeln variiert und ihr Einfluss untersucht. Daraus können Schlussfolgerungen über das Verhalten der Phosphorsäure in der Membran gezogen werden.

Konzentration des Phosphorsäurebads

In Kapitel 5.1.1 wurden thermogravimetrische Messungen von verschiedenen Phosphorsäurekonzentrationen betrachtet, um die Zusammensetzung der Säure zu untersuchen. Diese Herangehensweise wird auf dotierte ABPBI-Membranen übertragen. Die Membranen wurden nach der Anleitung in Kapitel 4.1 in Säurebädern mit unterschiedlichen Konzentrationen dotiert. Es gilt die Annahme, dass die Zusammensetzung der Dotierungsmasse in der Membran der Zusammensetzung der Säure im Dotierungsbad entspricht. Diese Annahme soll im Verlauf des folgenden Unterkapitels überprüft werden.

In Abbildung 5.9 sind die thermogravimetrischen Signale der mit unterschiedlichen Konzentrationen dotierten Membranen abgebildet.

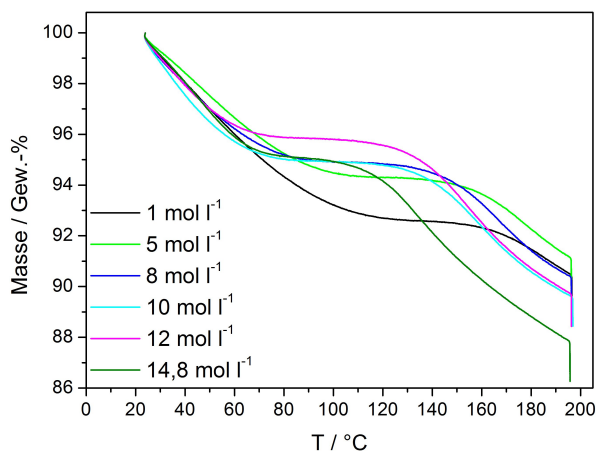


Abbildung 5.9: Abhängigkeit des thermischen Verhaltens von der Ausgangskonzentration des Dotierungsbads. Die Heizrate betrug 1 K min^{-1} .

Alle Kurven weisen das charakteristische Profil einer mit Phosphorsäure dotierten Membran auf, das sich durch ein Plateau zwischen zwei Gewichtsverlusten auszeichnet. Die Lage des Plateaus ist in Abbildung 5.10 für unterschiedliche Ausgangskonzentrationen des Säurebads dargestellt und verdient besondere Aufmerksamkeit.

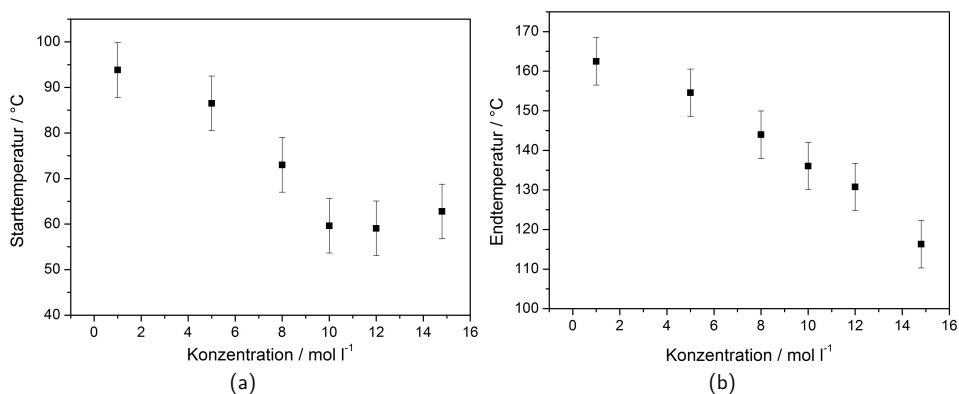


Abbildung 5.10: a) Starttemperatur und b) Endtemperatur des Plateaus im thermogravimetrischen Signal der dotierten Membran in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration des Dotierungsbads.

- In Abbildung 5.10a ist die Abhängigkeit der Starttemperatur des Plateaus gegen die Ausgangskonzentration des Säurebads aufgetragen. Die Temperatur sinkt mit zunehmender Konzentration des Phosphorsäurebads, da weniger Wassermoleküle in der Säure enthalten sind. Die thermische Energie kann daher früher für die Lösung der Phosphorsäure-Membran-Bindungen und die Dehydratisierung der Säure genutzt werden.
- In Abbildung 5.10b ist die Abhängigkeit der Endtemperatur des Plateaus gegen die Ausgangskonzentration des Säurebads aufgetragen. Die Temperatur sinkt mit zunehmender

Konzentration des Phosphorsäurebads. Die höhere Anzahl an Phosphorsäuremolekülen in der Membran führt zu einer schnelleren Kondensation der Orthophosphorsäure. Die Länge des Plateaus zeigt keine eindeutige Abhängigkeit von der Konzentration.

In Abbildung 5.11a ist der Gesamtverlust der verschiedenen Proben nach Durchlaufen des Heizvorgangs und einstündigem Ausheizen bei 200 °C aufgetragen. Die Angaben in Gew.-% beziehen sich in dieser und den folgenden Abbildungen rein auf die Masse der Dotierung, die Masse des Polymers wurde herausgerechnet. Dabei ist zu beachten, dass der Gesamtverlust, der aus Abbildung 5.9 herausgelesen werden kann, den Verlust bezogen auf Polymer und Dotierung darstellt. Der Gesamtverlust, der in Abbildung 5.11 dargestellt ist zeigt hingegen den Verlust ohne Berücksichtigung des Gewichts des Polymers. Dies erklärt die Diskrepanz zwischen den Werten. Im Vergleich zu den Messungen aus Kapitel 5.1.1 sind die berechneten Werte in diesem Unterkapitel mit einem höheren Fehler behaftet. Dieser entsteht durch die zusätzlichen Fehler des Gewichts der reinen Membran und der Dotierung.

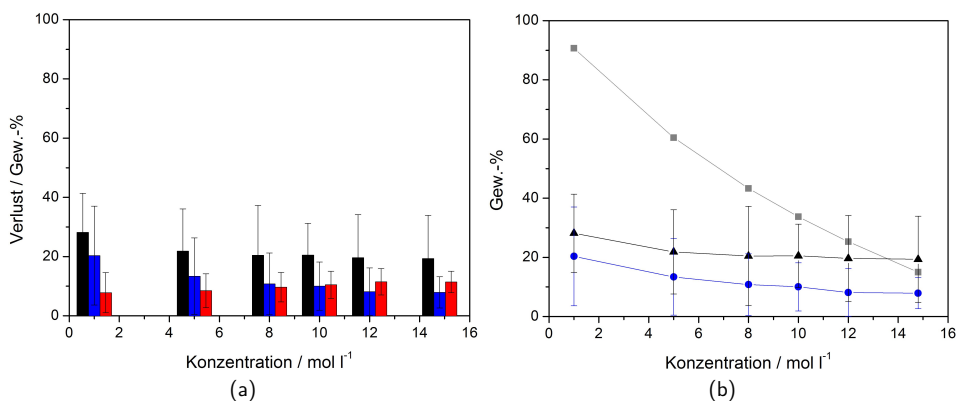


Abbildung 5.11: a) Abhängigkeit des Massenverlustes der dotierten Membran von der Ausgangskonzentration des Dotierungsbads. Schwarz: Gesamtverlust. Blau: Verlust durch schwach gebundenes Wasser. Rot: Verlust durch Wasser, das durch Kondensation der Phosphorsäure produziert wurde. b) Gesamtverlust der dotierten Membran im Vergleich zum Wassergehalt in der Dotierung. Graue Quadrate: Gehalt an schwach gebundenem Wasser in der Dotierung. Schwarze Dreiecke: Gesamtverlust. Blaue Kreise: Verlust vor der Tangentenschnittstelle.

Der Gesamtverlust und der Verlust durch schwach gebundenes Wasser fallen wegen des sinkenden Wassergehalts mit steigender Konzentration des Phosphorsäurebads ab. Im Gegenzug dazu nimmt der Verlust durch Kondensation mit steigender Konzentration leicht zu, da mehr Phosphorsäuremoleküle in der Membran vorhanden sind. Während der Gesamtverlust bei den Messungen an reiner Phosphorsäure bei 92-22 Gew.-% lag (siehe Abbildung 5.3a), liegt er jetzt nur noch bei 28-19 Gew.-%. Der Vergleich zwischen Abbildung 5.11a und Abbildung 5.3a lässt erkennen, dass der niedrigere Gesamtverlust auf den niedrigeren Wasserverlust in der dotierten Membran zurückzuführen ist. Es ist demnach prozentual weniger schwach gebundenes Wasser in der Membran vorhanden als in der Dotierungslösung. Daraus lässt sich schließen, dass die am Anfang des Unterkapitels getroffene Annahme falsch ist, und verhältnismäßig weniger Wasser in die Membran eindringt, als im Dotierungsbad vorhanden. Erst bei der Dotierung mit 14,8-molarer Phosphorsäure sind die Gewichtsverluste für reine Phosphorsäure und dotierte

Membranen vergleichbar.

In Abbildung 5.11b wird der Gehalt an schwach gebundenem Wasser in der Dotierung mit dem Gesamtverlust der Probe verglichen. Insgesamt verdampft für fast alle Proben prozentual weniger Wasser, als anhand der Konzentration der Dotierungslösung in der Membran vorhanden sein sollte. Die einzige Ausnahme ist die mit 14,8-molarer Phosphorsäure (85 Gew.-% H_3PO_4) dotierte Probe. Dies bestätigt die obige Annahme, dass bis ca. 12 mol l^{-1} prozentual weniger Wasser in die Membran eindringt als im Dotierungsbad vorhanden ist. Die Konzentration der Säure in der Membran ist demnach höher als im Dotierungsbad. Erst bei 14,8-molarer Säure entspricht die Zusammensetzung der Säure in der Membran der Zusammensetzung in der Dotierungslösung. Dieses Verhalten wurde auch in der Literatur beobachtet [43, 50] und wird in Anhang A.1 diskutiert.

In Abbildung 5.12 ist die Zusammensetzung der Phosphorsäure in der Membran nach 1 h Ausheizen in der TGA bei 200°C in Gew.-% P_2O_5 dargestellt. Auch in dieser Darstellung zeigt nur die Probe, die mit konzentrierter Orthophosphorsäure dotiert wurde, einen P_2O_5 -Anteil von über 72 Gew.-% und damit einen Wert über der Konzentrationsgrenze, bei der eindeutig Kondensation stattfinden muss. Allerdings zeigen alle Kurven, unabhängig von der Konzentration des Dotierungsbades, in Abbildung 5.9 das für die Kondensation der Säure charakteristische Plateau. Da dieses Plateau weder im thermogravimetrischen Signal einer trockenen noch einer mit reinem Wasser dotierten Membran zu finden ist, handelt es sich um einen Effekt der Phosphorsäure in der Membran. Es findet also Kondensation statt, bevor 100 Gew.-% H_3PO_4 erreicht wurden. Dies stimmt überein mit den Aussagen von Jameson *et al.* [32], die schon bei Konzentrationen unter 70 Gew.-% P_2O_5 Pyrophosphorsäure beobachtet haben (siehe auch Abbildung 2.2). Die ersten H_3PO_4 -Moleküle kondensieren, bevor 100 % der Wassermoleküle ausgetragen werden. Analog zu der Schnittstellentemperatur aus den Messungen an reiner Phosphorsäure kann die Temperatur am Ende des Plateaus jedoch als Anhaltspunkt angesehen werden, ab wann die Dehydratisierung der Säure bedeutend wird.

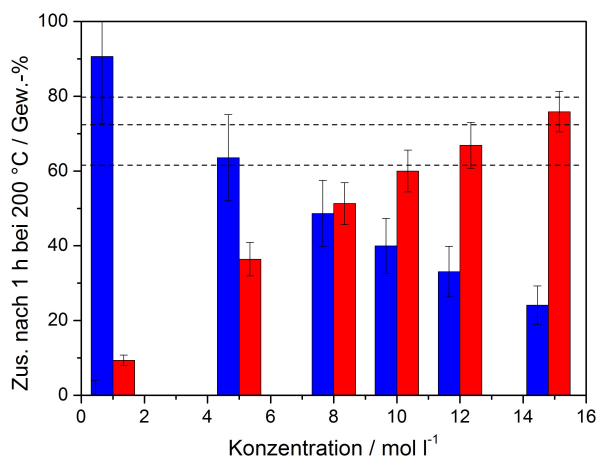


Abbildung 5.12: Zusammensetzung der Dotierung der Membran in Abhängigkeit der Ausgangskonzentration des Dotierungsbades nach 1 h bei 200°C . Die eingezogenen Linien zeigen die Zusammensetzung der Phosphorsäure bei spezifischen P_2O_5 -Anteilen an (siehe Abbildung 5.4). Blaue Balken: Anteil an H_2O . Rote Balken: Anteil an P_2O_5 .

Die thermogravimetrische Untersuchung von ABPBI-Membranen, die in unterschiedlich hoch

konzentrierten Phosphorsäurelösungen dotiert wurden, zeigt, dass die Zusammensetzung der Säure in der Membran bis 200 °C abhängig von der Ausgangskonzentration des Dotierungsbads ist. Die Annahme, dass Wasser und Phosphorsäure in der Membran im gleichen Verhältnis vorhanden sind wie im Dotierungsbad wurde für niedrige Säurekonzentrationen widerlegt. Bis ca. 12 mol l^{-1} ist die Konzentration der Säure in der Membran höher als in der Dotierungslösung. Erst bei einer Dotierung mit 14,8-molarer Säure (85 Gew.-% H_3PO_4) ist die Annahme gütig.

Dotierungsgrad der Membran

Der Einfluss des Dotierungsgrads auf die Zusammensetzung der Säure in der Membran wurde separat überprüft. Sechs Membranen wurden in 85 %-iger Phosphorsäure bei 110 °C nach der Dotierungsvorschrift aus Kapitel 4.1 dotiert (siehe auch Abbildung A.1a). Es gilt demnach die Annahme, dass die Dotierungsmasse in der Membran zu 85 Gew.-% aus H_3PO_4 besteht. Die betrachteten Dotierungsgrade reichten von 45 Gew.-% bis 356 Gew.-%. Das Ergebnis der thermogravimetrischen Messungen ist in Abbildung 5.13 zu sehen.

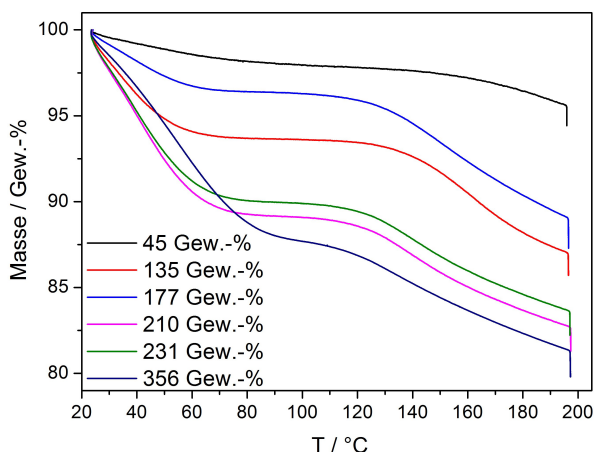


Abbildung 5.13: Einfluss des Dotierungsgrads auf das thermogravimetrische Signal einer dotierten ABPBI-Membran. Die Heizrate betrug 1 K min^{-1} . Alle Membranen wurden in 85 %-iger Phosphorsäure bei 110 °C dotiert.

Erneut zeigen alle Kurven das charakteristische Signal einer mit Phosphorsäure dotierten Membran mit einem Plateau, dessen Lage abhängig ist vom Dotierungsgrad der Membran. Die Abnahme der Länge des Plateaus ist in Abbildung 5.14 klar zu erkennen. Mit steigendem Dotierungsgrad werden die Protonierungsplätze des Polymers besetzt und freie Phosphorsäure befindet sich in der Membran. Es wird also weniger Energie benötigt, um Säure-Membran-Bindungen zu lösen und es kommt früher zur Dehydratisierung der Säure.

Der Massenverlust der unterschiedlich hoch dotierten Membranen ist in Abbildung 5.15a dargestellt. Der Gesamtverlust, der vor allem durch den Verlust durch schwach gebundenes Wasser dominiert wird, zeigt keine eindeutige Abhängigkeit von der Dotierung. Es kann jedoch ein Trend hin zu höheren Verlusten mit größerer Menge an Säure (und daher auch an schwach gebundenem Wasser) in der Membran ausgemacht werden. Die Verluste, die durch Dehydratisierung der Orthophosphorsäure entstehen, zeigen im Gegensatz dazu keine Abhängigkeit vom Dotierungsgrad. In Abbildung 5.15b ist der anteilige Wassergehalt in den Membranen im

Vergleich zum Gesamtverlust dargestellt. Es wird angenommen, dass der prozentuale Gehalt an schwach gebundenem Wasser für alle Proben gleichbleibend bei 15 Gew.-% liegt, da alle Proben in 85 %-iger Säure dotiert wurden. Für alle Proben liegt der Gesamtverlust über dem Wassergehalt der Membran. Es findet also unabhängig von der Dotierung immer Kondensation der Orthophosphorsäure statt. Diese Aussage deckt sich mit den Ergebnissen aus Abbildung 5.11b und 5.12. Dort wurde gezeigt, dass in Membranen, die mit 85 %-iger Phosphorsäure dotiert werden, Kondensation der Säure stattfindet.

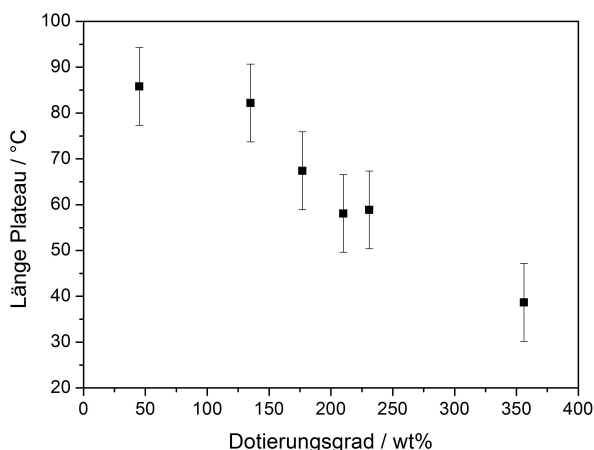


Abbildung 5.14: Länge des Plateaus im thermogravimetrischen Signal der dotierten Membran in Abhängigkeit des Dotierungsgrads der Membran.

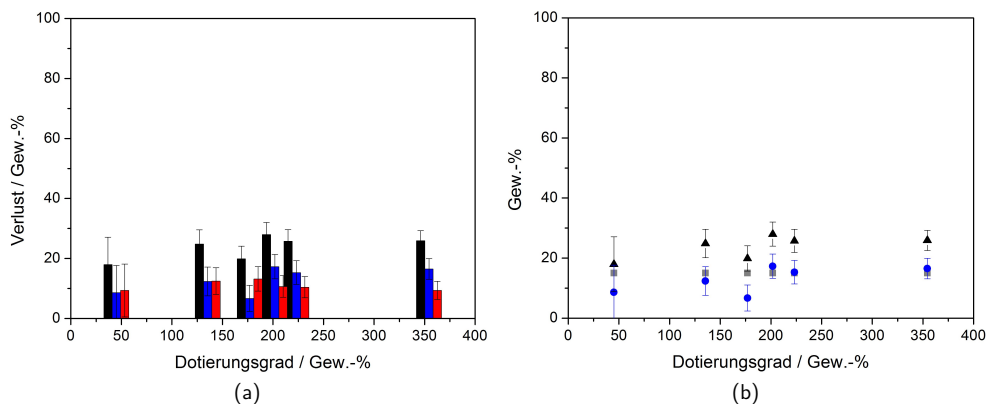


Abbildung 5.15: a) Massenverlust der dotierten Membran in Abhängigkeit des Dotierungsgrads. Schwarz: Gesamtverlust. Blau: Verlust durch schwach gebundenes Wasser. Rot: Verlust durch Wasser, das durch Kondensation der Phosphorsäure produziert wurde. b) Gesamtverlust der dotierten Membran im Vergleich zum Wassergehalt in der Dotierungsmasse. Graue Quadrate: Gehalt an schwach gebundenem Wasser in der Dotierungsmasse. Schwarze Dreiecke: Gesamtverlust. Blaue Kreise: Verlust vor der Tangentschnittstelle.

In Abbildung 5.16 ist die Zusammensetzung der Phosphorsäure in der Membran bei der jeweiligen Temperatur am Ende des Plateaus abgebildet. Bei hohen Dotierungsgraden ab 200 Gew.-% findet die Kondensation der Orthophosphorsäure schon vor Erreichen des Endes des Plateaus statt. Daraus kann geschlossen werden, dass ab einem Dotierungsgrad von 200 Gew.-% freie Phosphorsäure in der Membran vorhanden ist. Allerdings liegen die Unterschiede zu den niedrig dotierten Proben im Bereich des Messfehlers, so dass diese Aussage überprüft werden sollte. Bei steigenden Temperaturen verschiebt sich das Verhältnis zwischen H_2O und P_2O_5 , bis bei 200 °C die Zusammensetzung aller Proben bei einem Wert über 72 Gew.-% P_2O_5 angelangt ist. In Membranen, die mit 85 %-iger Phosphorsäure dotiert wurden, dehydriert die Orthophosphorsäure bei hohen Temperaturen demnach unabhängig vom Dotierungsgrad. Die Zusammensetzung der Säure ist bei diesen Bedingungen für alle Dotierungsgrade innerhalb des Fehlers gleich und entspricht im Schnitt (80 ± 8) Gew.-%.

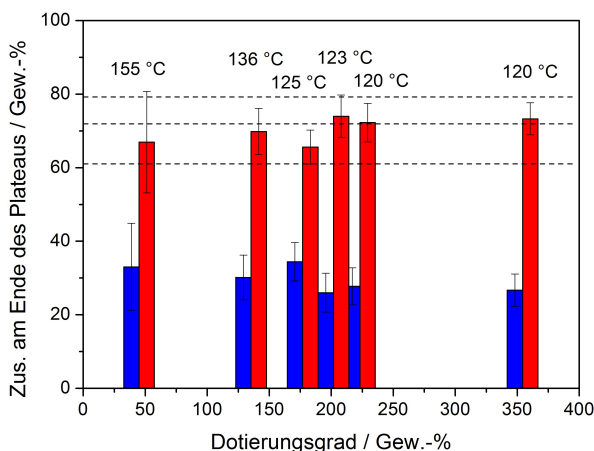


Abbildung 5.16: Zusammensetzung der Dotierung der Membran in Abhängigkeit des Dotierungsgrads am Ende des Plateaus. Die eingezogenen Linien zeigen die Zusammensetzung der Phosphorsäure bei spezifischen P_2O_5 -Anteilen an (siehe Abbildung 5.4). Blaue Balken: Anteil an H_2O . Rote Balken: Anteil an P_2O_5 .

Es wurde gezeigt, dass das thermogravimetrische Signal einer mit Phosphorsäure dotierten Membran durch zwei Gewichtsverluste und ein Plateau geprägt wird. Nachdem das schwach über Wasserstoffbrücken gebundene Wasser in der Membran in einem ersten Gewichtsverlust ab Raumtemperatur verdampft ist, wird die thermische Energie genutzt, um die Phosphorsäure von der Membran zu lösen und von Ortho- in Pyrophosphorsäure umzuwandeln. Das bei dieser Kondensation freigesetzte Wasser verdampft anschließend und ist für den zweiten Gewichtsverlust verantwortlich.

Im Gegensatz zur reinen Phosphorsäure weisen die Membranen, die in unterschiedlichen Phosphorsäurekonzentrationen dotiert wurden, bei 200 °C unterschiedliche Zusammensetzungen auf. Die Säure weist bei Konzentrationen bis 12 mol l^{-1} in der Membran nicht die gleiche Konzentration auf wie die Säure im Dotierungsbad. Erst bei Dotierungen mit hochkonzentrierter Phosphorsäure gilt die Annahme, dass die Zusammensetzung der Säure in der Membran der der Säure in der Lösung entspricht.

Membranen, die in 85 %-iger Phosphorsäure dotiert wurden weisen hingegen unabhängig von ihrem Dotierungsgrad die gleiche Zusammensetzung bei 200 °C auf, da die Zusammensetzung

in der Membran unabhängig vom Säuregehalt in der Membran der des Dotierungsbads entspricht. Bei Betriebstemperaturen der HT-PEFC findet in diesen Membranen Kondensation der Ortho-Phosphorsäure statt.

Auch in Wechselwirkung mit der Membran ändert die Phosphorsäure ihre Zusammensetzung bei für den Betrieb der HT-PEFC relevanten Temperaturen und Wasserdampfpartialdrücken von ca. 0,1 mbar. Bei vergleichbaren Bedingungen wie in der TGA können auch im Brennstoffzellenbetrieb in der Membran Pyro- oder Polyphosphorsäure vorliegen. Es soll daher untersucht werden, welche Auswirkungen die Dehydratisierung der Phosphorsäure in der Membran auf deren protonische Leitfähigkeit hat.

5.2 Leitfähigkeit der dotierten ABPBI-Membran

Die Zusammensetzung der Phosphorsäure hat einen großen Einfluss auf ihre Leitfähigkeit [17]. Wie in Kapitel 5.1 gezeigt wurde, ändert die Phosphorsäure ihre Zusammensetzung in Wechselwirkung mit der Membran bei hohen Temperaturen. Dadurch wird auch die protonische Leitfähigkeit des Elektrolyten, und damit die Leistung der Brennstoffzelle, beeinflusst.

Um den Einfluss der Zusammensetzung der Säure auf die protonische Leitfähigkeit der dotierten Membran zu untersuchen, wurde die Leitfähigkeit in Abhängigkeit des Dotierungsgrads, der Temperatur und der relativen Feuchte gemessen. Abbildung 5.17a zeigt den Anstieg der Protonenleitfähigkeit mit steigender Temperatur für 3 verschiedene Dotierungsgrade der Membran bei einer konstanten relativen Feuchte von 20 %. Die konstante relative Feuchte entspricht jedoch mit steigender Temperatur einem steigenden Wasserdampfpartialdruck p_{H_2O} . Der Wasserdampfpartialdruck, der während der Messungen aus Abbildung 5.17a galt, ist in Abbildung 5.17b dargestellt.

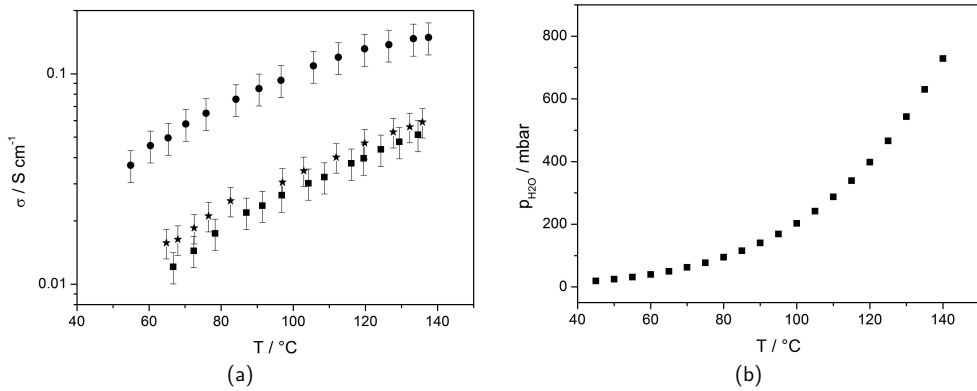


Abbildung 5.17: a) Spezifische Leitfähigkeit σ einer vernetzten, dotierten ABPBI-Membran in Abhängigkeit der Temperatur bei einer konstanten relativen Feuchte von 20 % und drei verschiedenen Dotierungsgraden (Quadrate: 175 Gew.-%, Sterne: 219 Gew.-% und Kreise: 327 Gew.-%). b) Wasserdampfpartialdruck p_{H_2O} in Abhängigkeit der Temperatur bei einer konstanten relativen Feuchte von 20 %.

Mit steigendem Dotierungsgrad steigt auch die Leitfähigkeit. In Abbildung 5.17a ist ein Sprung zwischen den Leitfähigkeitswerten der mit 219 Gew.-% und der mit 327 Gew.-% dotierten Membran zu beobachten. Allerdings liegen beide Dotierungsgrade um über 100 Gew.-% auseinander, so dass aus diesem Sprung nicht auf eine Änderung im Mechanismus der Leitfähigkeit geschlossen werden sollte. Auch die Aktivierungsenergien, die in Tabelle 5.1 dargestellt sind, liefern keinen Hinweis auf eine Änderung des Leitfähigkeitsmechanismus bei unterschiedlichen Dotierungsgraden.

Die Temperaturabhängigkeit der Protonenleitfähigkeit σ , die in der Literatur anhand von dotiertem PBI diskutiert wurde [49, 50, 53, 82], folgt auch für ABPBI dem Arrhenius-Gesetz

$$\sigma \cdot T = \sigma_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}}, \quad (5.1)$$

wobei σ_0 ein präexponentieller Faktor ist, E_a die Aktivierungsenergie, T die Temperatur und R die universelle Gaskonstante. Wird die protonische Leitfähigkeit logarithmisch gegen die Temperatur aufgetragen, kann aus der Steigung anhand von Gleichung 5.1 die Aktivierungsenergie E_a

berechnet werden. Die Werte für E_a sind in Tabelle 5.1 aufgelistet und liegen in der gleichen Größenordnung wie die Literaturwerte für ABPBI (27 kJ mol^{-1} für ABPBI mit 2,7 Molekülen Phosphorsäure pro Wiederholeinheit [12]).

Die Abnahme der Aktivierungsenergie mit steigendem Dotierungsgrad zeigt, dass die Phosphorsäure die Hauptquelle der protonischen Leitfähigkeit in der Membran ist [12]. Eine maximale spezifische Leitfähigkeit von $0,15 \text{ S cm}^{-1}$ bei 20 % relativer Feuchte und $T = 140^\circ \text{C}$ wurde für eine Membran erreicht, die mit 327 Gew.-% dotiert war.

Tabelle 5.1: Aktivierungsenergie E_a und spezifische Leitfähigkeit σ von vernetzten, dotiertem ABPBI bei $T = 135^\circ \text{C}$ und einem konstanten Wasserdampfpartialdruck von $p_{\text{H}_2\text{O}} \approx 630 \text{ mbar}$.

Dotierungsgrad in Gew.-%	E_a in kJ mol^{-1}	σ in S cm^{-1}
175	$27,0 \pm 0,5$	$0,05 \pm 0,01$
219	$24,5 \pm 0,4$	$0,06 \pm 0,01$
327	$21,7 \pm 0,6$	$0,15 \pm 0,03$

In Abbildung 5.17b wird gezeigt, dass sich bei konstanter relativer Luftfeuchte und steigender Temperatur der Wasserdampfpartialdruck ändert. In Abbildung 5.18 ist die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der relativen Feuchte der Umgebung und damit des Wasserdampfpartialdrucks dargestellt. Eine Zunahme der relativen Feuchte führt zu einer erhöhten Wasseraufnahme des Elektrolyten. Die zusätzlichen Wassermoleküle in der Membran führen zu einer Dissoziation der H_3PO_4 -Moleküle nach Gleichung 2.7 und damit zu einer höheren Anzahl an Protonendonatoren und -akzeptoren. Dies hat einen positiven Effekt auf die Leitfähigkeit [20, 73, 140].

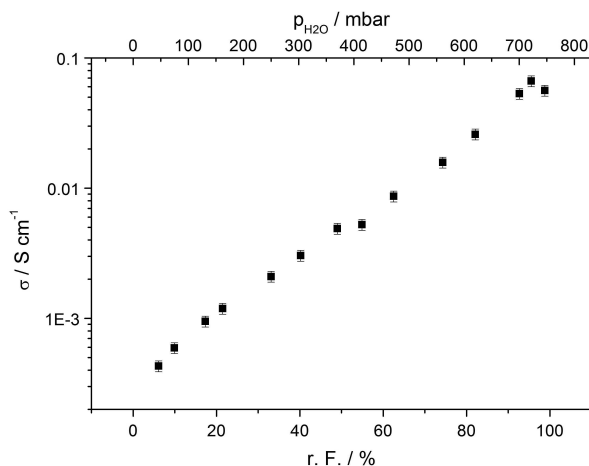


Abbildung 5.18: Spezifische Leitfähigkeit σ einer vernetzten dotierten ABPBI-Membran in Abhängigkeit von der relativen Feuchte respektiv vom Wasserdampfpartialdruck $p_{\text{H}_2\text{O}}$ bei einer konstanten Temperatur von 92°C und einem Dotierungsgrad von 207 Gew.-%.

Um den Einfluss der Dehydratisierung der Orthophosphorsäure auf die protonische Leitfähigkeit zu untersuchen, wurden die Leitfähigkeitsmessungen von unterschiedlich dotierten Membranen

zwischen 80 und 180 °C in Abhängigkeit der Temperatur bei einer eingestellten relativen Feuchte des Klimaschranks von 0 % gemessen. Die im Klimaschrank gemessene relative Feuchte variierte dabei zwischen 0,5 und 4 %. Die diesen Temperaturen und relativen Feuchten entsprechenden Wasserdampfpartialdrücke p_{H_2O} sind in Abbildung 5.19 beispielhaft für zwei verschiedene Messungen dargestellt. Diese Bedingungen werden im weiteren Verlauf dieses Kapitels als „trockene Bedingungen“ bezeichnet, um sie von den Messungen in Abbildung 5.17 zu unterscheiden.

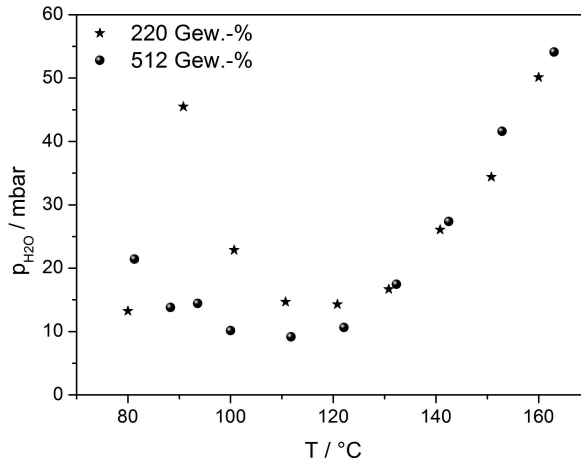


Abbildung 5.19: Wasserdampfpartialdrücke in Abhängigkeit der Temperatur bei einer eingestellten relativen Feuchte des Klimaschranks von ca. 0 %. Im weiteren Verlauf wird bei diesen Wasserdampfpartialdrücken von "trockenen Bedingungen" gesprochen.

Es wurden neun verschiedene Dotierungsgrade ausgemessen, die von 92 bis 512 Gew.-% reichten. Die Leitfähigkeit wurde nicht nur bei steigenden Temperaturen, sondern auch beim anschließenden Abkühlen der Probe gemessen. Die Haltezeit pro Messpunkt betrug 20 min. Abbildung 5.20 zeigt die spezifische Leitfähigkeit von vernetzten ABPBI-Membranen in Abhängigkeit von Temperatur und Dotierungsgrad bei trockenen Umgebungsbedingungen. Die Leitfähigkeit steigt wie erwartet mit zunehmendem Dotierungsgrad. Ab einem Dotierungsgrad von 270 Gew.-% ist keine signifikante Zunahme der Leitfähigkeit mehr zu erkennen. Dies spricht für das Vorhandensein freier Phosphorsäure in der Membran: mit zunehmendem Dotierungsgrad steigt die Leitfähigkeit, bis genügend ungebundene Phosphorsäuremoleküle in der Membran vorhanden sind und eine maximale Leitfähigkeit erreicht wurde.

In Abbildung 5.21a ist zur besseren Verdeutlichung der Temperatureffekte die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit der mit 512 Gew.-% dotierten Membran bei trockenen Umgebungsbedingungen abgebildet. Die Leitfähigkeit steigt mit der Temperatur auf ein Maximum von $0,044 \text{ S cm}^{-1}$ bei ca. 150 °C und beginnt dann zu sinken. Dieses Verhalten wird den Dehydratisierungsprozessen der Orthophosphorsäure zugeschrieben, die bei den in der Klimakammer vorherrschenden Umgebungsbedingungen zu Pyrophosphorsäure kondensiert. Die Pyrophosphorsäure ist weniger leitfähig als die Orthophosphorsäure [17] und beeinflusst daher bei hohen Temperaturen die Gesamtleitfähigkeit der dotierten Membran.

Abbildung 5.21b zeigt die Leitfähigkeitsmessung einer mit 220 Gew.-% dotierten Membran bei trockenen Bedingungen. Aufgrund der geringeren Dotierung wird eine niedrigere maximale

Leitfähigkeit von $0,012 \text{ S cm}^{-1}$ bei 150°C erreicht. Nicht alle Proben zeigen ein ausgeprägtes Maximum. In Abbildung 5.20 ist bei einige Kurven nur ein Abflachen der Leitfähigkeit zu sehen. Je nach Probe wird das Maximum der Leitfähigkeit bei Temperaturen von 130 bis 160°C erreicht. Es ist kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Temperatur, bei der die maximale Leitfähigkeit erreicht wird, und dem Dotierungsgrad festzustellen. Dies lässt sich möglicherweise durch den stark schwankenden Wasserdampfpartialdruck in der Klimakammer (siehe Abbildung 5.19) während der Messung erklären.

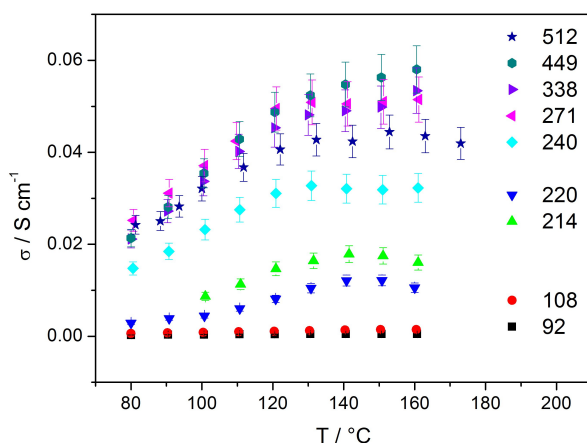


Abbildung 5.20: Spezifische Leitfähigkeit σ von vernetztem, dotiertem ABPBI bei trockenen Umgebungsbedingungen (siehe Abbildung 5.19). Die Dotierungsgrade reichen von 92 Gew.-% bis 512 Gew.-%.

Das Leitfähigkeitsverhalten reiner Phosphorsäure, das ein Maximum zeigt, wurde in Kapitel 2.2.1 besprochen. In der Literatur wurde der Effekt der maximalen Temperatur in der Leitfähigkeit von mit Phosphorsäure dotiertem PBI bei 180°C [141] und bei 150°C [142] beobachtet. Die Autoren schlossen daraus, dass ab diesen Temperaturen Pyrophosphorsäure produziert wird. In Kapitel 5.1 wurde allerdings gezeigt, dass schon bei niedrigeren Temperaturen Pyrophosphorsäure in der Membran vorhanden ist. Der Verlauf der Leitfähigkeiten in Abbildung 5.20 wird von zwei Faktoren beeinflusst: zum einen steigt die Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur, zum anderen kann sich ab 120°C Pyrophosphorsäure in der Membran bilden, die weniger leitfähig ist. Bis zu einer gewissen Temperatur ($130 - 160^\circ\text{C}$) dominiert der Einfluss der Temperaturerhöhung, danach wird der Einfluss der Pyrophosphorsäure relevant für die Leitfähigkeit. Durch die Überlagerung dieser unterschiedlichen Effekte zeigen die Leitfähigkeitskurven der dotierten Membranen unter trockenen Umgebungsbedingungen nur bei Temperaturen unter 120°C ein Arrheniusverhalten. Allerdings stehen nicht genug Messpunkte bei niedrigen Temperaturen zur Verfügung um aussagekräftige Werte für die Aktivierungsenergie dieser Proben zu berechnen. Auch während des Abkühlvorgangs wurde die Leitfähigkeit gemessen. Die Rückmessung in Abbildung 5.21a zeigt, dass die Leitfähigkeit mit sinkender Temperatur erst kurz ansteigt und dann ab ca. 140°C absinkt. Der Dehydratisierungsprozess der Säure in der Membran ist bei diesen sogenannten trockenen Bedingungen, also bei Wasserdampfpartialdrücken unter 60 mbar, ein reversibler Prozess. In Abbildung 5.21b wird anhand einer Membran, die mit 220 Gew.-% dotiert wurde, gezeigt, dass bei niedrigen Dotierungsgraden ein Hysterese-Effekt zu sehen ist.

Dieser wurde auch bei den Proben beobachtet, die einen tieferen Dotierungsgrad aufweisen, während er ab Dotierungsgraden von ca. 270 Gew.-% fast gänzlich verschwindet. Mit sinkendem Dotierungsgrad sinkt auch der Anteil an freier Phosphorsäure in der Membran, die gebundene Säure in der Membran wird nicht so schnell rehydratisiert wie die ungebundene.

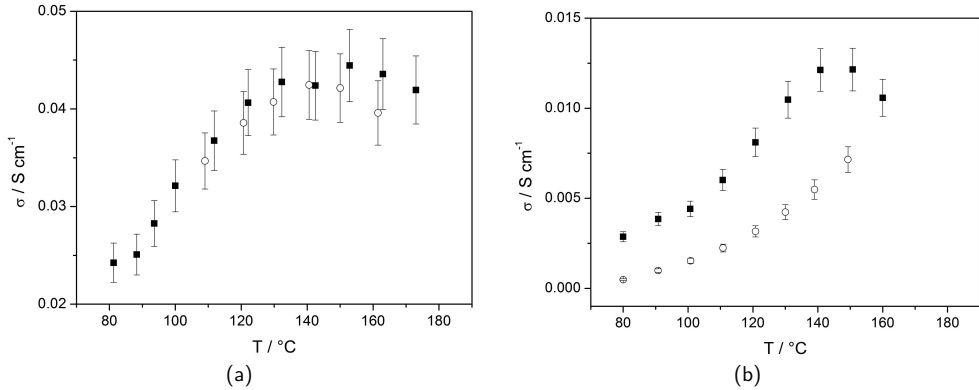


Abbildung 5.21: Spezifische Leitfähigkeit σ von vernetzten, dotierten ABPBI-Membranen unter trockenen Umgebungsbedingungen mit einem Dotierungsgrad von a) 512 Gew.-% und b) 220 Gew.-%. Die Leitfähigkeit wurde bei steigenden Temperaturen (Quadrate) und bei sinkenden Temperaturen (Kreise) gemessen.

Um den Effekt der Dehydratisierung der Phosphorsäure besser zu illustrieren, wurden Leitfähigkeitsmessungen gegen die Zeit bei verschiedenen Dotierungsgraden durchgeführt. In Abbildung 5.22 ist beispielhaft die Messung an einer mit 149 Gew.-% dotierten Membran dargestellt.

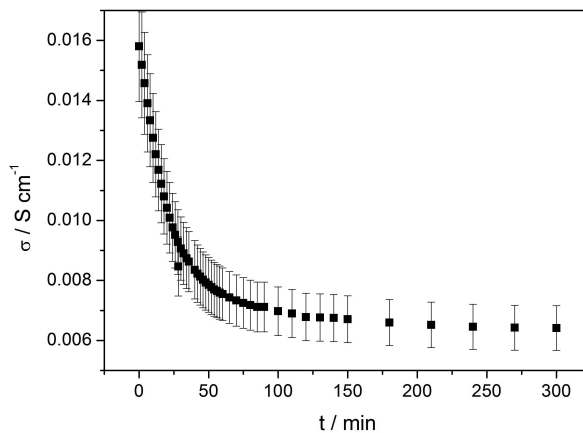


Abbildung 5.22: Spezifische Leitfähigkeit σ von vernetztem ABPBI in Abhängigkeit von der Zeit bei 160 $^{\circ}C$ und $p_{H_2O} \approx 6$ mbar. Die Membran wurde mit 149 Gew.-% dotiert.

Diese wurde auf $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ bei $p_{\text{H}_2\text{O}} \approx 6\text{ mbar}$ aufgeheizt. Die Messung wurde erst gestartet, nachdem die Temperatur erreicht war. Die protonische Leitfähigkeit der Membran zeigt einen exponentiellen Verlauf. In den ersten 60 min sinkt die Leitfähigkeit stark, danach sinkt sie nur noch langsam weiter. In den ersten 60 min der Messung verdampft das ungebundene Wasser aus der Membran. Nachdem das freie Wasser ausgetragen wurde, beginnt der langsamere Prozess der Dehydratisierung der Phosphorsäure in der Membran. Dies wird durch die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse in Kapitel 5.1 bestätigt, die analog zu den Verlusten in der Leitfähigkeit zwei verschiedene Massenverluste für dotierte Membranen zeigen.

Der Einfluss des Dehydratisierungsprozesses auf die Leistung der Brennstoffzelle kann also keineswegs vernachlässigt werden. Bei Temperaturen über $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ und Wasserdampfpartialdrücken unter 60 mbar ändert sich die Zusammensetzung der Phosphorsäure in der Membran und es wird Pyrophosphorsäure produziert. Diese zeigt einen direkten Einfluss auf die Protonenleitfähigkeit der Membran und damit auf die Leistung der Zelle. In der Brennstoffzelle bei Betriebsbedingungen herrschen jedoch andere Betriebszustände. Des Weiteren spielen im Zellbetrieb noch weitere Vorgänge eine Rolle, die einen Einfluss auf die Zusammensetzung der Phosphorsäure zeigen und in Kapitel 2 besprochen wurden. Im nächsten Unterkapitel sollen einige dieser Einflüsse näher betrachtet werden.

5.3 Leitfähigkeit des Elektrolyten im Betrieb

In Kapitel 5.2 wurde gezeigt, dass die Zusammensetzung der Phosphorsäure in der Membran einen großen Einfluss auf die protonische Leitfähigkeit des Elektrolyten hat. Dieser Einfluss ist allerdings abhängig von den Umgebungsbedingungen, so dass die Ergebnisse aus Kapitel 5.1 und 5.2 nicht ohne weiteres auf den Elektrolyten im Zellbetrieb übertragen werden können. Mittels zeitabhängiger elektrochemischer Impedanzspektroskopie kann der Ohmsche Widerstand der Zelle, der hauptsächlich durch den Widerstand des Elektrolyten beeinflusst wird, bei dynamischen Betriebsbedingungen beobachtet und analysiert werden.

Für die Messung wurde eine Standardzelle (Dotierungsgrad der Membran: 400 Gew.-%, Pt-Beladung der Elektroden: $1,6 \text{ mg cm}^{-2}$) mit einer aktiven Fläche von $14,44 \text{ cm}^2$ der Standard-einfahrprozedur unterzogen (vgl. Kapitel 4.3.1). Anschließend wurden drei verschiedene Betriebszustände untersucht.

- I Im ersten Schritt wurde die Zelle 120 min im stromlosen Betrieb gefahren.
- II Die Zelle wurde anschließend 40 min bei 140 mA cm^{-2} betrieben.
- III In der dritten Phase wurde die Zelle zurück in den stromlosen Betrieb gefahren. Dieser Betriebszustand wurde 120 min gehalten.

Während dieses Messprogramms wurde der Ohmsche Widerstand der Zelle mittels zeitabhängiger Impedanzspektroskopie aufgezeichnet. Ähnliche Messungen wurden auch schon von Wippermann *et al.* [70] und Maier *et al.* [31, 71] durchgeführt. Abbildung 5.23 zeigt den Verlauf des Ohmschen Widerstandes bei dynamischen Betriebsbedingungen.

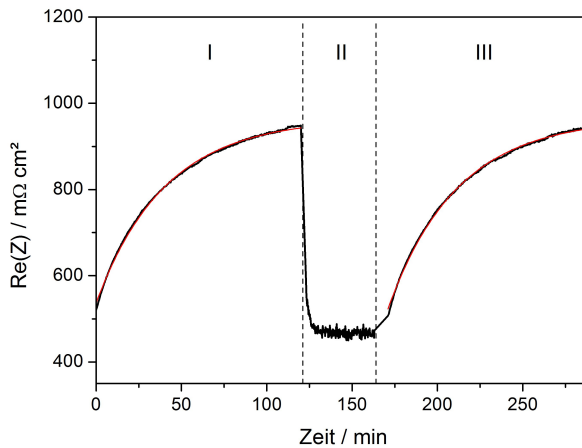


Abbildung 5.23: Ohmscher Widerstand der Zelle bei dynamischen Betriebsbedingungen. Die Fit-Kurve ist in Rot abgebildet. $T = 160^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{H}_2/\text{Luft}} = 2/2$, $p = 1 \text{ atm}$.

In Phase I und Phase III zeigt der Widerstand einen exponentiellen Verlauf und kann mit einer Kurve der Form

$$y = a \cdot (1 - e^{-\frac{x}{\tau}}) + c \quad (5.2)$$

angepasst werden. Der Parameter $a + c$ ergibt den Sättigungswert, auf den die Kurve zuläuft. τ ergibt die charakteristische Zeit, die der Widerstand braucht bis er 67 % seines Sättigungswertes

erreicht hat. Der höchste gemessene Widerstandswert und die Parameter für die unterschiedlichen Phasen sind in Tabelle 5.2 aufgelistet.

Tabelle 5.2: Höchster, zum Zeitpunkt t gemessener Widerstand, Sättigungswert und charakteristische Zeit des Ohmschen Widerstands bei verschiedenen Betriebsbedingungen unter H_2 /Luft-Fluss.

Phase	Widerstand $m\Omega\text{ cm}^2$	gemessen bei t min	Sättigungswert $m\Omega\text{ cm}^2$	charakteristische Zeit min
I	949	120	965	40,4
II	468	40	-	-
III	951	120	965	40,5

In Phase I steigt der Widerstand in 120 min von 521 auf $949\text{ m}\Omega\text{ cm}^2$.

In Phase II wird die Zelle bei 140 mA cm^{-2} betrieben, der Widerstand fällt innerhalb weniger Minuten auf $468\text{ m}\Omega\text{ cm}^2$. In dieser Phase finden in der MEA elektrochemische Reaktionen statt, an der Kathode wird Wasser produziert. Das Produktwasser verteilt sich in der MEA und hydratisiert die Phosphorsäure nach Gleichungen 2.7 und 2.5. Dadurch steigt die protonische Leitfähigkeit des Elektrolyten und der Ohmsche Widerstand der Zelle sinkt [70, 71].

In Phase III wird die Zelle zurück in den stromlosen Betrieb gefahren. Der Ohmsche Widerstand steigt auf $950\text{ m}\Omega\text{ cm}^2$. Der Anstieg zeigt wie zuvor einen exponentiellen Verlauf. Im stromlosen Betrieb findet die Sauerstoffreduktionsreaktion nicht statt, es wird daher kein Wasser an der Kathode produziert. Allerdings wird durch Gas-Crossover und anschließende Rekombination Wasser in der MEA produziert. Dieses Wasser verhindert, dass die Phosphorsäure in der Membran den Zustand erreicht, der dem Wasserdampfpartialdruck der einströmenden Gase entspricht.

Das in der MEA verbliebene Produktwasser wird durch Diffusionsprozesse ausgetragen und die Phosphorsäure in der Membran wird dehydratisiert. Dadurch sinkt die protonische Leitfähigkeit des Elektrolyten, der Ohmsche Widerstand der Zelle steigt [70, 71]. Nach 120 min hat der Ohmsche Widerstand den gleichen Wert erreicht, den er vor dem Umschalten auf 140 mA cm^{-2} zeigte. Die charakteristische Zeit τ ist die gleiche wie in Phase I. Die De-/rehydratisierung der Säure in der Zelle bei Betriebsbedingungen ist also reversibel.

Um den Effekt des Gas-Crossovers auszuschließen, wurde der Ohmsche Widerstand der Zelle unter N_2 -Fluss beobachtet. Zu diesem Zweck wurden vier verschiedene Betriebszustände untersucht.

- I Im ersten Schritt wurde die Zelle 120 min im stromlosen Betrieb mit H_2 /Luft betrieben.
- II Die Zelle wurde anschließend 40 min bei 140 mA cm^{-2} und H_2 /Luft betrieben.
- III In der dritten Phase wurde die Zelle zurück in den stromlosen Betrieb gefahren. Gleichzeitig wurde der Gasfluss von H_2 /Luft auf N_2/N_2 umgestellt. Dieser Betriebszustand wurde 180 min gehalten.
- IV Anschließend wurde der Gasfluss für 60 min auf H_2 /Luft umgestellt, die Zelle wurde weiter stromlos betrieben.

Wieder wurde der Ohmsche Widerstand der Zelle aufgezeichnet. Abbildung 5.24 zeigt den Verlauf des Ohmschen Widerstandes bei dynamischen Betriebsbedingungen mit unterschiedlichen

Reaktanden. Der Anstieg des Ohmschen Widerstandes in den Phasen I und III kann wieder mit Formel 5.2 angepasst werden, der Abfall des Widerstandes in Phase IV wird mit einer Kurve der Form

$$y = a \cdot e^{-\frac{x}{\tau}} + c \quad (5.3)$$

angepasst. Der Sättigungswert wird in diesem Fall durch c gegeben, τ ergibt die charakteristische Zeit bis der Widerstand auf 37 % seines Sättigungswertes gefallen ist. Die Parameter für die unterschiedlichen Phasen sind in Tabelle 5.3 aufgelistet.

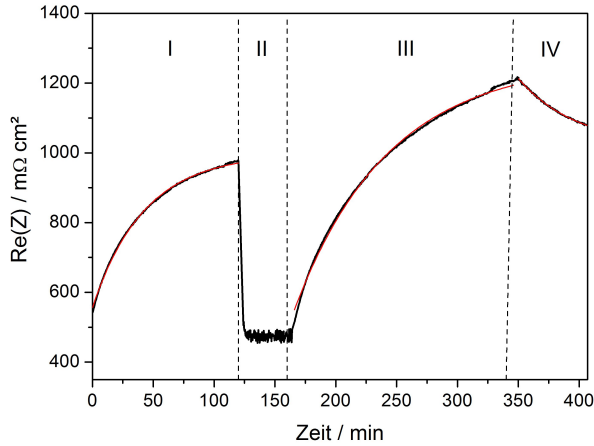


Abbildung 5.24: Ohmscher Widerstand der Zelle bei dynamischen Betriebsbedingungen mit unterschiedlichen Reaktanden. Die Fit-Kurve ist in Rot abgebildet. $T = 160^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{H}_2/\text{Luft}} = 2/2$ und $\lambda_{\text{N}_2/\text{N}_2} = 2/2$, $p = 1 \text{ atm}$.

Tabelle 5.3: Höchster, zum Zeitpunkt t gemessener Widerstand, Sättigungswert und charakteristische Zeit des Ohmschen Widerstands bei verschiedenen Betriebsbedingungen unter N_2/N_2 -Fluss.

Phase	Widerstand $\text{m}\Omega \text{ cm}^2$	gemessen bei t min	Sättigungswert $\text{m}\Omega \text{ cm}^2$	charakteristische Zeit min
I	977	120	997	42,7
II	475	40	-	-
III	1205	180	1263	77,4
IV	1079	60	1019	47,8

In Phase I steigt der Widerstand bei offener Klemmspannung und unter H_2/Luft -Fluss innerhalb von 120 min von $541 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ auf $977 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$. Der Widerstand ist um $26 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ höher und die charakteristische Zeit um 2 min länger als in dem vorherigen Experiment unter H_2/Luft -Fluss (vergleiche Tabelle 5.2). Dies lässt sich damit erklären, dass die Zelle zwischen den beiden Experimenten 3 Stunden unter N_2/N_2 -Fluss betrieben wurde und dadurch einer beschleunigten Alterung ausgesetzt war (siehe auch [143]).

In Phase II, bei 140 mA cm^{-2} , sinkt der Widerstand nach wenigen Minuten auf $475 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$. Wird die Zelle in Phase III von Strombetrieb unter H_2/Luft -Fluss auf stromlosen Betrieb unter N_2/N_2 -Fluss geschaltet, steigt der Widerstand innerhalb von 180 min auf $1205 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$. Der

Sättigungswert ist mit $1263 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ um 27 % höher als unter H_2/Luft -Fluss. Der Ohmsche Widerstand steigt im N_2/N_2 -Betrieb mit einer um 81 % höheren charakteristischen Zeit als im H_2/Luft -Betrieb, da der Sättigungswert im N_2/N_2 -Betrieb höher ist. Allerdings hat der Widerstand in Phase III nach 120 min schon einen Wert von $1106 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ erreicht und damit einen um 13 % höheren Widerstand als in Phase I nach der gleichen Zeit. Der Widerstand in Phase III unter N_2/N_2 -Fluss steigt also schneller als der Widerstand in Phase I unter H_2/Luft -Fluss. Da im Betrieb mit N_2 keine Sauerstoffreduktionsreaktion in der Zelle stattfindet, wird kein Wasser an der Kathode produziert. Der verwendete Stickstoff ist getrocknet und besitzt eine Restfeuchte von weniger als 40 ppm, was einem Taupunkt T_D von ca. -50°C und damit einem Wasserdampfpartialdruck von $p_{\text{H}_2\text{O}} < 0,1 \text{ mbar}$ entspricht. Das sich nach Phase II noch in der Membran befindliche Wasser wird durch Diffusion ausgetragen und die Orthophosphorsäure wird dehydratisiert. Dadurch sinkt die protonische Leitfähigkeit des Elektrolyten, ein höherer Ohmscher Widerstand wird gemessen. Der Grund für den um 27 % höheren Sättigungswert im Vergleich zu Phase I sind die unterschiedlichen Gase. In Phase I wurde die Zelle mit H_2/Luft betrieben. Ein Crossover von diesen beiden Gasen resultiert in einer Rekombination der Gase in der MEA zu H_2O und damit zu einer Hydratisierung der Säure. Diese Hydratisierung wirkt der Dehydratisierung der Säure durch das Austragen von Wasser entgegen. Sie ist allerdings so gering, dass die Dehydratisierung überwiegt und der Widerstand ansteigt, bis ein stationärer Zustand erreicht wird. Das Crossover von N_2/N_2 in Phase III hingegen hat keine Wasserproduktion zur Folge, die der Dehydratisierung der Säure entgegen wirkt. Der Widerstand steigt demnach um 27 % höher als im H_2/Luft -Betrieb.

In Phase IV wird der Gasfluss wieder auf H_2/Luft umgestellt. Der Widerstand sinkt innerhalb von 60 min auf $1079 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$. Der Grund für den sinkenden Widerstand ist die Rehydratisierung der Phosphorsäure aufgrund des Crossovers von H_2 und Luft und der daraus folgenden Produktion von Wasser im Elektrolyten. Der Widerstand hat nach einer Stunde in Phase IV noch nicht seinen Ursprungswert aus Phase I erreicht. Da es sich bei der De-/Hydratisierung von Phosphorsäure um einen reversiblen Prozess handelt, kann jedoch angenommen werden, dass letztendlich ein stationärer Zustand erreicht wird. Der Sättigungswert ist jedoch höher als der für Phase I berechnete Wert, da der Betrieb bei OCV und unter N_2/N_2 -Fluss zu einer Alterung der Zelle führt [143].

Die Widerstandswerte aus Phase I und Phase III können anhand der Formel

$$\sigma = \frac{d}{\text{Re}(Z)} \quad (5.4)$$

in Werte der spezifischen Leitfähigkeit umgerechnet werden, mit $d = 88 \mu\text{m}$ der Dicke der dotierten Membran. In Abbildung 5.25 sind die Leitfähigkeiten der dotierten Membran im Betrieb aus Abbildung 5.24 dargestellt. An die Kurven kann die exponentielle Zerfallskurve aus Gleichung 5.3 angepasst werden, um den Sättigungswert der Leitfähigkeit zu bestimmen. Diese sind in Tabelle 5.4 angegeben.

Tabelle 5.4: Sättigungswert der protonischen Leitfähigkeit der dotierten Membran im Zellbetrieb bei verschiedenen Betriebsbedingungen.

Phase	Sättigungswert mS cm^{-1}
I	9,1
III	7,5

Die Leitfähigkeit sinkt in Phase III auf einen niedrigeren Wert als in Phase I, der Sättigungswert in Phase III liegt 21 % niedriger als der Sättigungswert der Leitfähigkeit in Phase I. Das H_2 /Luft-Crossover, und der damit einhergehende Anstieg des Wasserdampfpartialdrucks, führen demnach zu einem Anstieg der Leitfähigkeit um 21 %.

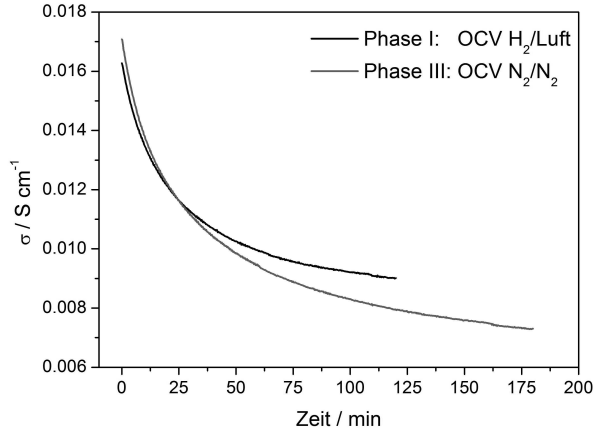


Abbildung 5.25: Spezifische Leitfähigkeit der dotierten Membran im Zellbetrieb aus Abbildung 5.24. Dargestellt sind Phasen I und III. Zur besseren Darstellung sind die Werte aus Phase III in der Zeit-Achse verschoben worden.

In Abbildung 5.18 wurde ebenfalls gezeigt, dass ein Zusammenhang zwischen der protonischen Leitfähigkeit der dotierten Membran und dem Wasserdampfpartialdruck besteht. Diese Daten wurden bei 92 °C und mit einem Wasserdampfpartialdruck von $p_{H_2O} \gtrsim 46$ mbar aufgenommen, während die Leitfähigkeitswerte aus Abbildung 5.25 bei 160 °C und einem Wasserdampfpartialdruck von $p_{H_2O} < 0,1$ mbar gemessen wurden. Da es sich um einen exponentiellen Zusammenhang handelt, kann demnach nicht aus den Werten in Abbildung 5.18 auf die Bedingungen im Zellbetrieb geschlossen werden.

In diesem Kapitel wurde angenommen, dass beim Umschalten vom Strombetrieb zu OCV und N_2/N_2 -Fluss das Produktwasser aus der Membran heraus diffundiert und es so zu einer Dehydratisierung der Orthophosphorsäure kommt. Der Diffusionskoeffizient des Wassers in der dotierten Membran kann mit Hilfe des Prinzips der mittleren quadratischen Verschiebung abgeschätzt werden [144]:

$$D = \frac{r^2}{2n \cdot t}. \quad (5.5)$$

Dabei ist D der Diffusionskoeffizient, t die Zeit bis ein stationärer Zustand erreicht wird, r ist die mittlere quadratische Verschiebung und n die Anzahl der Raumdimensionen. In diesem Fall entspricht r der halben Dicke der Membran ($r = 44\ \mu\text{m}$), t wird anhand von Abbildung 5.24 auf 360 min geschätzt und $n = 2$. Daraus kann der Diffusionskoeffizient auf $D \approx 2 \cdot 10^{-14}\ \text{m}^2\ \text{s}^{-1}$ geschätzt werden. Der Vergleich dieses Wertes mit Literaturwerten ist schwierig, da kein Diffusionskoeffizient von Wasser in mit Phosphorsäure dotierten Polybenzimidazolmembranen bekannt ist. Dams [145] hat anhand von Dotierungsexperimenten einen Diffusionskoeffizienten von $10^{-11}\ \text{m}^2\ \text{s}^{-1}$ für die Diffusion von 85 %-iger Phosphorsäure in die trockene ABPBI-Membran berechnet. Földes *et al.* [146] haben mit Wasserdampfabsorptionsexperimenten einen Diffusionskoeffizienten von $1,19 \cdot 10^{-13}\ \text{m}^2\ \text{s}^{-1}$ für die Diffusion von Wasser durch trockenes PBI von bestimmt. Chung *et al.* [36] haben mittels NMR die ^{31}P -Selbstdiffusionskonstante in 85 %-iger

Phosphorsäure auf $3,6 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ bestimmt. Da es sich dabei um eine Selbstdiffusionskonstante handelt, wird eine Abweichung von diesem Wert erwartet. Allerdings ist die hier gemessene Diffusionskonstante eine bis drei Größenordnungen kleiner als der anhand von [146] und [145] erwartete Wert. Dies deutet darauf hin, dass die Diffusion durch verschiedene Effekte beeinflusst wird (wie zum Beispiel die Dehydratisierung der Säure und die Volumenänderung der Membran).

Die Zusammensetzung der Säure in der Membran im Zellbetrieb wird nicht nur durch die elektrochemische Reaktion in der MEA und das daraus entstehende Produktwasser, sondern auch durch das Gas-Crossover beeinflusst. Unter H_2 /Luft-Fluss wird Wasser durch Crossover produziert, das der temperaturbedingten Dehydratisierung der Säure entgegenwirkt. Wird die Zelle unter N_2 / N_2 -Fluss betrieben, ist keine Wasserproduktion durch Rekombination der Gase in den Elektroden möglich und es kommt zu einer kompletten Dehydratisierung der Phosphorsäure entsprechend dem Wasserdampfpartialdruck der eingeleiteten Gase. Diese ist allerdings reversibel, wenn die Zelle wieder auf H_2 /Luft-Betrieb umgestellt wird. Aus den Ergebnissen können Rückschlüsse auf den Diffusionskoeffizienten der Membran gezogen werden, der auf $10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ geschätzt wurde.

6 Wechselwirkung zwischen Phosphorsäure und Membran

Im folgenden Kapitel soll das Zusammenspiel zwischen Phosphorsäure und Membran auf molekularer Ebene untersucht werden. Dazu wird die Wechselwirkung zwischen Phosphorsäure und Polymer mittels spektroskopischer Analysemethoden untersucht und ihr Einfluss auf die Eigenschaften der Membran studiert. IR- und Raman-Spektroskopie werden angewendet, um die Bindungen zwischen Polymer und Säure bei zunehmendem Säuregehalt in der Membran zu untersuchen. Anschließend werden erste *in situ* Raman-spektroskopische Messungen an der Membran in der laufenden Zelle vorgestellt.

6.1 Bindung zwischen Phosphorsäure und Membran

Durch das Einbringen von Phosphorsäure ändern sich die Bindungszustände in der Membran. Mit Hilfe spektroskopischer Untersuchungsmethoden, wie der IR- oder der Raman-Spektroskopie, können die Bindungsverhältnisse zwischen dem Polymer und der Phosphorsäure näher untersucht werden.

6.1.1 Infrarot-Spektroskopie

Um die graduelle Änderung der Bindungsverhältnisse mit zunehmendem Phosphorsäuregehalt abzubilden, wurden mehrere Membranen mit verschiedenen Dotierungsgraden vorbereitet. Es wurden IR-Spektren von vernetztem ABPBI mit fünf unterschiedlichen Dotierungsgraden (0 bis 321 Gew.-% Phosphorsäure) gemessen. Zusätzlich wurde ein Spektrum von 85 %-iger Phosphorsäure aufgenommen. In Abbildung 6.1a sind die IR-Spektren der unterschiedlich dotierten Membranen (Abbildung 6.1a i-v) und der 85 %-igen Phosphorsäure (Abbildung 6.1a vi) im Wellenzahlbereich von 4000 bis 400 cm^{-1} abgebildet. Abbildung 6.1b zeigt einen Ausschnitt des Wellenzahlbereiches aus Abbildung 6.1a, von 2000 bis 400 cm^{-1} . Die Zuordnung der Banden ist in Tabelle 6.1 dargestellt.

Das IR-Spektrum von undotiertem ABPBI ist in Abbildung 6.1a i dargestellt. Man kann drei verschiedene spektrale Regionen unterscheiden, die in Abbildung 6.1 mit α , β und γ gekennzeichnet sind. Die α -Region von 3700 - 2000 cm^{-1} wird von einer sehr breiten Bande bei 3500 - 2500 cm^{-1} dominiert, die bei 3143 cm^{-1} zentriert ist. Dieses für Polybenzimidazol charakteristische Signal ist von zwei kleineren Banden bei 3381 cm^{-1} und 3608 cm^{-1} überlagert. Die Bande bei 3608 cm^{-1} kann den $\nu\text{O-H}$ -Schwingungen von absorbiertem Wasser zugeschrieben werden [66]. Die Bande bei 3381 cm^{-1} wird der freien $\nu\text{-N-H}$ -Schwingung zugeschrieben, die in der Literatur meist anhand einer Bande bei 3415 cm^{-1} identifiziert wird [41]. Die Bande um 3143 cm^{-1} ist selbstassoziierten $\nu\text{N-H} \cdots \text{H-Bindung}$ zuzuordnen [114]. Im IR-Spektrum kann also zwischen „freien“ N-H-Gruppen und wasserstoffbrückegebundenen N-H-Gruppen unterschieden werden. Einige Schwingungen der Membran sind in Abbildung 6.2 abgebildet. Die Bande bei 3055 cm^{-1} wird aromatischen $\nu\text{C-H}$ -Schwingungen zugeordnet [50, 66, 114, 118].

In der β -Region von 2000 - 1250 cm^{-1} befinden sich die charakteristischen Banden der $\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{N}$ -Streckschwingungen bei 1620, 1601, 1479 und 1444 cm^{-1} (siehe Abbildung 6.2a) [50, 66, 114]. Die Imidazol-Atmungsschwingung befindet sich bei 1284 cm^{-1} [66].

Tabelle 6.1: Zuordnung der IR-Signale für 85 %-ige Phosphorsäure, sowie trockenes und dotiertes ABPBI. Die Symbole werden in Abbildung 6.1 benutzt.

Symbol	Wellenzahl in cm^{-1} <i>Phosphorsäure</i>	Wellenzahl in cm^{-1} <i>ABPBI</i>	Wellenzahl in cm^{-1} <i>Dotiertes ABPBI</i>	Zuordnung
α	-	3608	-	O-H-Schwingung $\nu\text{O-H}$
	-	3381	-	„freie“ N-H-Schwingung $\nu\text{N-H}$
	-	3145	-	Selbstassoziierte N-H-Schwingung $\nu\text{N-H}$
	-	3055	-	Aromatische C-H- Schwingung $\nu\text{C-H}$
	2792	-	2792	O-H-Schwingung $\nu\text{O-H}$
	2392	-	2328, 2139	O-H · · O-Schwingung $\nu\text{O-H} \cdot \cdot \text{O}$
β	1630	-	-	H-O-H-Schwingung $\delta\text{H-O-H}$
	-	1620, 1601, 1541, 1479	1628, 1597, 1489, 1468	Benzimidazolring- Schwingungen $\nu\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{N}$
	-	1284	-	Imidazol- Atmungsschwingung
γ	1223	-	-	P-O-H-Schwingung $\delta\text{P-O-H}$
	-	1228, 1167	1244, 1178	<i>in-plane</i> C-H- Schwingung $\delta\text{C-H}$
	1114	-	1111	P=O-Schwingung $\nu\text{P}=\text{O}$
	-	1107	-	N-H-Schwingung $\delta\text{N-H}$
	-	1011, 960	-	Benzolring-Schwingung
	1004, 951, (876)	-	(948)	P(OH) ₃ -Schwingung $\nu_{\text{as}}\text{P(OH)}_3$
	(876)	-	(948)	P(OH) ₂ -Schwingungen $\nu_{\text{as}} \& \nu_{\text{s}}\text{P(OH)}_2$
	-	800 - 900	-	<i>Out-of-plane</i> Benzolringschwingung
Z	463	-	489	PO ₂ -Schwingung δPO_2

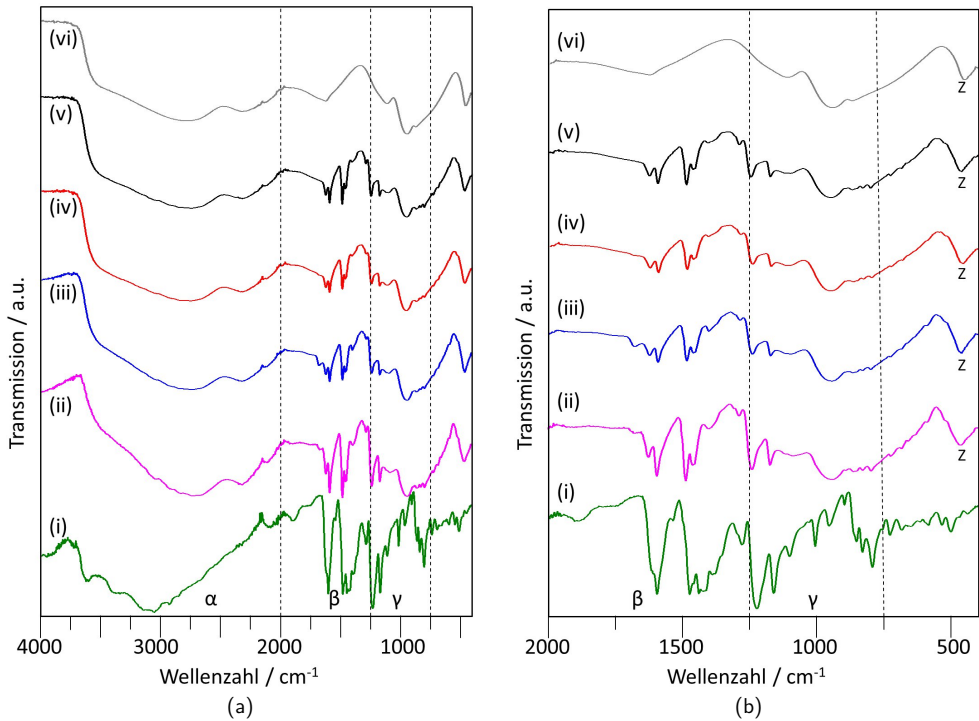


Abbildung 6.1: IR-Spektren von vernetztem ABPBI mit verschiedenen Dotierungsgraden und 85 %-iger Phosphorsäure. a) IR-Spektrum von (i) undotiertem ABPBI, (ii) ABPBI dotiert mit 89 Gew.-%, (iii) 153 Gew.-%, (iv) 258 Gew.-%, (v) 321 Gew.-% Phosphorsäure und (vi) reiner 85 %-iger Phosphorsäure. b) Ausschnitt aus a), von 2000 bis 400 cm⁻¹.

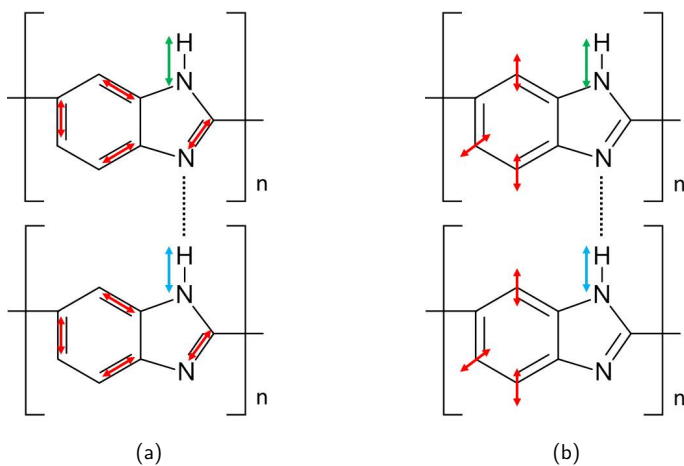


Abbildung 6.2: Schematische Darstellung einiger Schwingungsmoden von ABPBI. a) Rot: $\nu\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{N}$, grün: $\nu\text{N}-\text{H}$, blau: $\nu\text{N}-\text{H}\cdots\text{H}$. b) Rot: $\nu\text{C}-\text{H}/\delta\text{C}-\text{H}$, grün: $\nu\text{N}-\text{H}$, blau: $\nu\text{N}-\text{H}\cdots\text{H}$.

In der γ -Region von $1250 - 750 \text{ cm}^{-1}$ befinden sich Schwingungen bei 1228 und 1167 cm^{-1} , die den $\delta\text{C-H}$ -Schwingungen zugeschrieben werden (Abbildung 6.2b). Die Bande bei 1107 cm^{-1} wird der $\delta\text{N-H}$ -Schwingung zugeschrieben, die Banden bei 1011 und 960 cm^{-1} der Benzolring-Schwingung [110, 114]. Im Bereich von 800 bis 900 cm^{-1} befinden sich die *out-of-plane* $\delta\text{C-H}$ -Schwingungen des Benzolrings [41].

Das IR-Spektrum von 85 %-iger Phosphorsäure ist in Abbildung 6.1a vi dargestellt. In der α -Region befindet sich eine sehr breite Bande bei 2792 cm^{-1} , die der $\nu\text{O-H}$ -Schwingung der Phosphorsäure zugeschrieben werden kann, und eine etwas schwächere Bande bei 2328 cm^{-1} , die den $\nu\text{O-H} \cdots \text{O}$ -Schwingungen zugeordnet wird [101, 105]. In der β -Region befindet sich eine schwache Bande um 1630 cm^{-1} , die der $\delta\text{H-O-H}$ -Bande des Wassers zugeordnet werden kann [103]. Die PO-Valenzschwingungen im γ und β -Bereich können nicht direkt zugeordnet werden, da in der Literatur nur Spektren von verdünnter Phosphorsäure gemessen wurden. Um die Banden der 85 %-igen Phosphorsäure korrekt zuzuordnen, wurden IR-Spektren von sieben unterschiedlich hoch konzentrierten Phosphorsäurelösungen aufgenommen, von 10 Gew.-% bis 85 Gew.-%. Mit Hilfe der zweiten Ableitung, die mit der OPUS Spectroscopy Software (Version 7.0, Bruker Corporation) berechnet wurde, konnten die Anzahl und die Lage der Banden für jedes Spektrum bestimmt werden. Anschließend wurde die Entstehung und Verschiebung der Banden in Abhängigkeit der Konzentration analysiert. Im relevanten Wellenzahlbereich von 1500 bis 700 cm^{-1} wurden Gauss-Kurven an das Schwingungsspektrum angepasst. Der Fit der Gauss-Kurven ist am Beispiel der 85 %-igen Phosphorsäure in Abbildung 6.3 dargestellt.

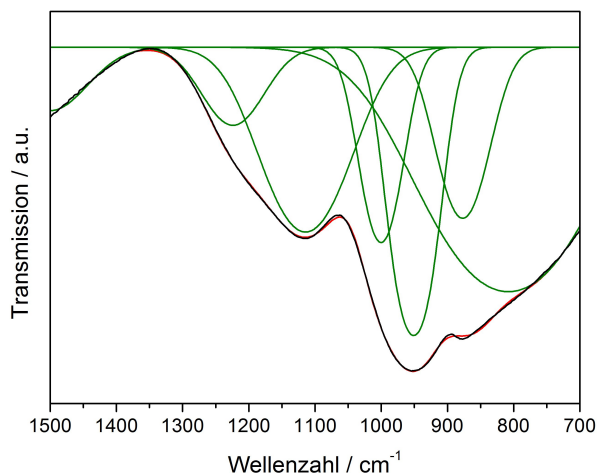


Abbildung 6.3: Banden-Fit der IR-Banden der 85 %-igen Phosphorsäure (schwarz) anhand von Gauss-Kurven (grün) aus Abbildung 6.1b vi im Wellenzahlbereich $1500 - 700 \text{ cm}^{-1}$. Die rote Kurve zeigt den Verlauf der Summe der Gauss-Kurven.

Für die 10 %-ige Phosphorsäure können in diesem Bereich 4 Banden angepasst werden. Bei 1233 cm^{-1} befindet sich $\delta\text{P-O-H}$ (*in-plane*) als Schulter an $\nu\text{P=O}$, die bei 1168 cm^{-1} liegt. Die symmetrische Streckschwingung $\nu_s\text{PO}_2$ des H_2PO_4^- -Anions ist mit sehr geringer Intensität bei 1075 cm^{-1} zu finden. Die intensivste Bande ist die $\nu_{as}\text{P(OH)}_3$ des H_3PO_4 -Moleküls bei 1004 cm^{-1} . Diese Schwingungsmoden sind in Abbildung 3.7 graphisch dargestellt.

Mit zunehmender Konzentration kann eine graduelle Änderung des Spektrums beobachtet werden (siehe Abbildung 6.3). Die $\delta\text{P-O-H}$ -Bande bei 1233 cm^{-1} verschiebt sich zu 1223 cm^{-1} im Spektrum der 85 %-igen Säure, die $\nu\text{P=O}$ -Bande ist zu 1114 cm^{-1} verschoben. Kameda

et al. [147] haben gezeigt, dass sich die Bande der P-O-Schwingung in hochkonzentrierten Phosphorsäurelösungen mit zunehmendem Wassergehalt zu niedrigeren Wellenzahlen schiebt. Auch Rudolph *et al.* [107] haben gezeigt, dass die Lage einer Bande im Phosphorsäurespektrum durch den Hydratationsgrad beeinflusst wird. Eine Hydratationshülle um das Molekül führt zu einer Verschiebung der betroffenen Banden zu niedrigeren Wellenzahlen (im Vergleich zu einem Molekül im Vakuum). Diese Verschiebungen werden in beiden Fällen durch die Änderung der Wasserstoffbrückenbindungen am Molekül hervorgerufen [107, 147]. In den Spektren der unterschiedlich hoch konzentrierten Säure werden die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Säure und Wasser mit zunehmender Konzentration vermehrt durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei Phosphorsäuremolekülen ersetzt [107]. Dies führt zu einer Verschiebung der Schwingungsbanden zu niedrigeren Wellenzahlen.

Das $\nu_s\text{PO}_2$ -Signal bei 1075 cm^{-1} , das als Maß für die Dissoziation der Säure gilt [104, 107], verschwindet mit zunehmender Konzentration. Das Signal bei 951 cm^{-1} besteht aus drei Banden. Es setzt sich zusammen aus einer intensiven Bande bei 950 cm^{-1} und einer kleineren Bande bei 1000 cm^{-1} , die beide der $\nu_{as}\text{P}(\text{OH})_3$ -Schwingung zugeordnet werden können. Die Aufspaltung des Signals lässt sich erneut durch die unterschiedliche Wechselwirkung zwischen zwei Säuremolekülen bzw. einem Säuremolekül und einem Wassermolekül erklären. Die unterschiedlichen Wasserstoffbrückenbindungen führen zu verschiedenen Bindungslängen, woraus wiederum unterschiedliche Bandenpositionen resultieren. Die Bande bei höheren Wellenzahlen ist die $\nu_{as}\text{P}(\text{OH})_3$ -Schwingung in Wechselwirkung mit Wasser, während die Bande bei niedrigen Wellenzahlen durch die Wasserstoffbrückenbindung zu einem weiteren Säuremolekül bestimmt wird. Diese Aufspaltung und Verschiebung ist anhand der Konzentrationsreihe klar nachvollziehbar.

Die Bande bei 876 cm^{-1} wird der $\nu_s\text{P}(\text{OH})_3$ -Schwingung der Phosphorsäure zugeschrieben [107]. In Abbildung 6.3 befindet sich eine zusätzliche, breite Fit-Bande bei 807 cm^{-1} . Diese hat jedoch keine physikalische Ursache, sondern ist der Wellenlängenabhängigkeit des ATR-Untergrunds zuzuschreiben [148]. Im niedrigen Wellenzahlbereich befindet sich noch ein weiteres Signal der Phosphorsäure bei 463 cm^{-1} (markiert mit einem Z in Abbildung 6.1b), das der δPO_2 -Schwingung zugeordnet wird [105].

Abbildung 6.1a ii-v zeigt die Modifikationen des IR-Spektrums mit steigendem Phosphorsäuregehalt in der Membran. Die Dotierungsgrade reichen von 89 Gew.-% (Abbildung 6.1 ii) über 153 und 258 Gew.-% (Abbildung 6.1 iii und iv) bis hin zu 321 Gew.-% Phosphorsäure (Abbildung 6.1 v). Das Einbringen von Phosphorsäure führt zu einer Verschiebung und Modifikation der Banden im IR-Spektrum. Besonders im α - und γ -Bereich sind die Spektren der dotierten Membranen stark durch das Schwingungsspektrum der in den Membranen enthaltenen Phosphorsäure geprägt. Im α -Bereich von $3500\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ sieht man im Vergleich zum Spektrum der undotierten Membran eine stark nach links verschobene, breite Hauptbande, die anhand des Phosphorsäure-Spektrums als $\nu\text{O-H}$ -Schwingung identifiziert werden kann. Sie wird insbesondere für die niedrig dotierte Membran (Abbildung 6.1a ii) noch von den Banden des Polybenzimidazols überlagert. Die hochdotierten Membranen zeigen nur noch die aromatische $\nu\text{C-H}$ -Bande, alle anderen Polymerbanden sind durch das Spektrum der Phosphorsäure überlagert. Zusätzlich bildet sich eine Bande um 2328 cm^{-1} aus, die der $\nu\text{O-H} \cdots \text{O}$ -Schwingung des Wassers in der Säure zugeschrieben wird. Die IR-Signale der N-H-Gruppen werden also stark von der Phosphorsäure beeinflusst. Dies deutet auf die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der Säure und dem Imidazol-Ring des Polymers.

In der β -Region von $2000\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ sieht man keinen direkten Einfluss der Bindung zwischen Säure und Polymer. Einige Banden der $\nu\text{C=C/C=N}$ -Schwingungen verschieben sich dennoch zu anderen Wellenzahlen. Die Bande bei 1479 cm^{-1} verschiebt sich zu 1489 cm^{-1} , die Bande

um 1601 cm^{-1} zu 1597 cm^{-1} . Diese Verschiebung in unterschiedliche Richtungen konnte auch in vorherigen Messungen schon beobachtet werden [119]. Die Protonierung des Stickstoffatoms verändert die lokale Elektronendichte am Imidazolring (siehe Abbildung 6.5). Dadurch ändern sich auch die Kraftkonstanten, die mit den Ringbewegungen zusammenhängen, was zu einer Verschiebung der Frequenz dieser Moden führt. Insgesamt spricht die Verschiebung der Banden für eine Protonierung des Imidazolrings.

In der γ -Region ist der Einfluss der Phosphorsäure deutlich zu beobachten. Im Spektrum der mit 89 Gew.-% am niedrigsten dotierte Membran in Abbildung 6.1a ii beeinflusst die Säure-Bande um 947 cm^{-1} schon den gesamten Spektralbereich. Die Banden des Polymerschwingungsspektrums sind nur noch als Schultern auf der Säure-Bande zu erkennen. Durch die Protonierung des Imidazolrings liegt die Phosphorsäure in der Membran größtenteils als H_2PO_4^- -Anion vor, die Bande bei 947 cm^{-1} kann also $\nu_{\text{as}}\text{P}(\text{OH})_2$ zugeschrieben werden (siehe Abbildung 6.5). Wie im Spektrum der reinen Phosphorsäure ist es jedoch auch hier schwierig, eine genaue Unterscheidung der Banden von dissoziierter und nicht dissoziierter Phosphorsäure zu machen. Je höher die Membranen dotiert sind, desto niedriger wird der Einfluss der Polymerschwingungen. Das IR-Signal der hoch dotierten Membranen nähert sich in diesem Spektralbereich an das Spektrum der reinen Phosphorsäure an (vergleiche auch Abbildung 6.1b v und vi). Dies spricht für die Präsenz von freien Phosphorsäuremolekülen in der Membran bei hohen Dotierungsgraden. Eine Anpassung von Gauss-Kurven an das Polymerspektrum wie in Abbildung 6.3 ist aufgrund der hohen Anzahl an Banden im Polymerspektrum schwierig und liefert nur ungenaue Resultate. Es ist daher nicht möglich, eine quantitative Aussage über die Präsenz von dissoziierten und undissoziierten Phosphorsäuremolekülen zu treffen. Die Zuordnung der IR-Signale für mit Phosphorsäure dotierte ABPBI-Membranen ist in Tabelle 6.1 dargestellt, zusammen mit den Zuordnungen für trockenes ABPBI und 85 %-ige Phosphorsäure um den Vergleich zu erleichtern.

Die IR-Spektren von unterschiedlich hoch dotierten ABPBI-Membranen sowie reiner 85 %-iger Phosphorsäure liefern eine Vielzahl an Informationen. Das Spektrum von reinem ABPBI in Abbildung 6.1 i zeigt die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Polymersträngen, die über selbstassoziierte N-H-Bindungen gebunden sind. Die Veränderung der Banden im IR-Spektrum durch das Einbringen von Phosphorsäure belegt die Protonierung des Imidazolrings durch die Säuremoleküle. Es konnte anhand der IR-Spektren gezeigt werden, dass eine Säure-Base-Reaktion zwischen der Phosphorsäure und der Membran stattfindet. Die Spektren der dotierten Membranen werden deutlich von dem der reinen Phosphorsäure geprägt. Bei niedrig dotierten Membranen werden die Säurebanden noch von den Polymerbanden überlagert. Mit steigendem Phosphorsäuregehalt nähert sich das Polymerspektrum immer mehr dem der reinen Phosphorsäure an. Dies deutet darauf hin, dass bei hohen Dotierungsgraden freie Phosphorsäuremoleküle in der Membran vorhanden sind.

6.1.2 Raman-Spektroskopie

Auch Raman-Spektren liefern Informationen über die Bindungszustände eines Moleküls. Dadurch können auch Bindungen, deren Schwingungsmoden nicht IR-aktiv sind, nachgewiesen werden. Des Weiteren sind in den Raman-Spektren die intensive Absorptionsbanden der O-H-Schwingungen nicht zu sehen, so dass die Modifizierung der Bindungsverhältnisse zwischen Säure und Membran besser beobachtet werden kann.

Um mittels Raman-Spektroskopie den Einfluss des Phosphorsäuregehalts auf die Wechselwirkung zwischen Polymer und Säure zu untersuchen, wurden sowohl unvernetzte als auch vernetzte ABPBI-Membranen mit verschiedenen Dotierungsgraden untersucht. Die Raman-Spektren von fünf vernetzten Polymermembranen, mit einem Dotierungsgrad von 0 bis 349 Gew.-%

Phosphorsäure, sind in Abbildung 6.4a dargestellt. In Abbildung 6.4b sind die Raman-Spektren von unvernetztem ABPBI mit Dotierungsgraden von 0 bis 431 Gew.-% abgebildet. Hier sind höhere Dotierungsgrade möglich als beim vernetzten ABPBI, da das unvernetzte Polymer Säure leichter aufnimmt als das vernetzte (siehe auch Kapitel 4.1). Die Ergebnisse aus diesem Kapitel wurden zum Teil in [119, 149, 150] veröffentlicht.

Das Spektrum von undotiertem vernetzten ABPBI ist in Abbildung 6.4a i dargestellt. Man kann wieder drei verschiedene spektrale Regionen unterscheiden. Diese sind in Abbildung 6.4 mit α , β und γ gekennzeichnet. Es handelt sich dabei nicht um die gleichen Wellenzahlbereiche, die in Abbildung 6.1 definiert wurden.

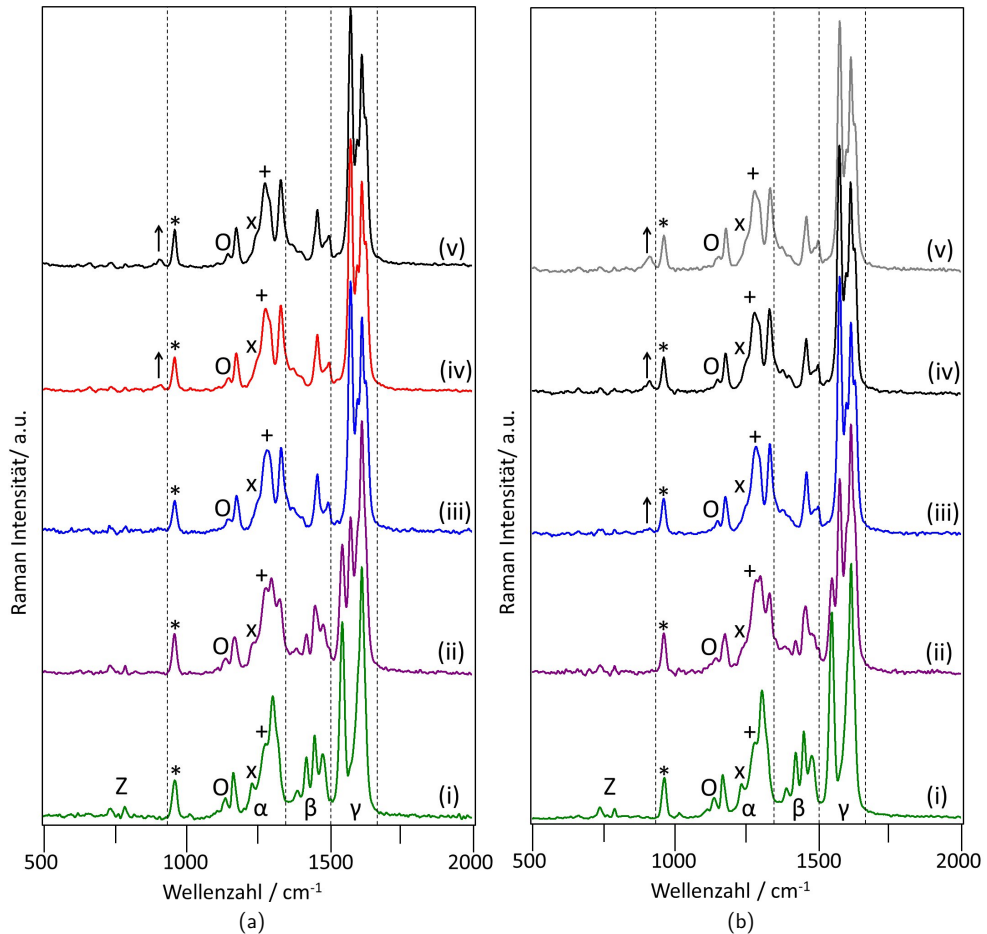


Abbildung 6.4: Raman-Spektren von a) vernetztem ABPBI mit verschiedenen Dotierungsgraden: (i) undotiert, (ii) 42 Gew.-%, (iii) 185 Gew.-%, (iv) 286 Gew.-% und (v) 349 Gew.-%; und b) unvernetztem ABPBI mit verschiedenen Dotierungsgraden: (i) undotiert, (ii) 55 Gew.-%, (iii) 155 Gew.-%, (iv) 342 Gew.-% und (v) 431 Gew.-%.

Die auffälligsten Banden befinden sich in der γ -Region zwischen 1500 und 1650 cm^{-1} , bei

1547 und 1614 cm^{-1} . Diese werden den $\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{N}$ -Streckschwingungen ($\nu\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{N}$) des Benzimidazols zugeordnet [113, 116]. Die Schwingungen sind schematisch in Abbildung 6.2a dargestellt. In der β -Spektralregion um 1440 cm^{-1} befinden sich vier schwächere, gut aufgelöste Banden bei 1389, 1422, 1450 und 1479 cm^{-1} . Diese können ebenfalls Streckschwingungen des Benzimidazolrings zugeordnet werden [110, 118]. In der α -Spektralregion zwischen 950 und 1350 cm^{-1} befinden sich die Banden der C-H-Deformationsschwingungen ($\delta\text{C-H}$) (siehe Abbildung 6.2b) mit Maxima bei 1165 und 1304 cm^{-1} [110, 112, 115]. Die Bande bei 1277 cm^{-1} , die in Abbildung 6.4 mit einem + markiert ist, wird der Imidazolring-Atmungsschwingung zugeordnet [41]. Die mit einem X markierte Bande bei 1233 cm^{-1} entsteht durch eine $\nu\text{C-C}$ -Schwingung [113] und die mit einem O markierte Bande bei 1138 cm^{-1} durch eine *in-plane* $\nu\text{N-H}$ -Schwingung [112, 115, 119]. Die Bande bei 960 cm^{-1} (markiert mit einem *) wird der Benzolringschwingung zugeordnet [114]. Die schwachen und breiten Banden bei niedrigen Wellenzahlen um 750 cm^{-1} werden den *out-of-plane* $\delta\text{C-H}$ -Ringdeformationen zugeschrieben, und sind mit dem Buchstaben Z in Abbildung 6.4 markiert [110]. Diese Zuordnungen sind auch in Tabelle 6.2 aufgelistet.

Tabelle 6.2: Zuordnung der Raman-Signale für trockenes und dotiertes ABPBI. Die Symbole werden in Abbildung 6.4 benutzt. Die Intensität der Banden wird in Klammern genannt (s: schwach, m: mittel, st: stark, Sch: Schulter).

Symbol	Wellenzahl in cm^{-1} ABPBI	Wellenzahl in cm^{-1} Dotiertes ABPBI	Zuordnung
Z	737 (s), 787 (s)	-	<i>out-of-plane</i> C-H-Schwingung $\delta\text{C-H}$
↑	-	911 (s)	$\text{P}(\text{OH})_3$ -Schwingung von H_3PO_4 $\nu_s\text{P}(\text{OH})_3$
*	960 (s)	960 (s)	Benzolring-Schwingung
O	1138 (s)	1146 (s)	<i>in-plane</i> N-H-Schwingung $\nu\text{N-H}$
X	1233 (s)	1244(s)	C-C-Schwingung $\nu\text{C-C}$
+	1277 (m)	1279 (m)	Imidazolring- Atmungsschwingung
α	1165 (s), 1304 (m)	1171 (s), 1333 (m)	<i>in-plane</i> C-H-Schwingung $\delta\text{C-H}$
β	1389 (s) 1422 (m) 1450 (m), 1479 (m)	1460 (m), 1500 (m)	$\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{N}$ Benzimidazol- Ringschwingung $\nu\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{N}$
γ	1547 (st), 1614 (st)	1576 (st) 1600 (Sch) 1614 (st)	$\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{N}$ Benzimidazol- Ringschwingung $\nu\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{N}$

Abbildung 6.4a ii-v zeigt die Modifikationen des Raman-Spektrums mit steigendem Phosphorsäuregehalt in der Membran. Die Dotierungsgrade reichen von 42 Gew.-% (Abbildung 6.4a ii) über 185 und 286 Gew.-% (Abbildung 6.4a iii und iv) bis hin zu 349 Gew.% Phosphorsäure (Abbildung 6.4a v). Die Dotierung des Polymers mit Phosphorsäure führt zu einer Verschiebung und einer Änderung der relativen Intensität der Raman-Banden, vor allem in der spektralen Region

von 950 bis 1800 cm^{-1} . Der auffälligste Unterschied zwischen den Spektren von undotiertem und dotiertem ABPBI ist das Fehlen der Banden bei 1547 , 1422 und 750 cm^{-1} in den Spektren des dotierten Polymers.

Die γ -Region von 1500 bis 1650 cm^{-1} zeigt Bandenverschiebungen der Benzimidazol-Ringschwingungen, hervorgerufen durch physikochemische Interaktionen zwischen den Polymerketten und der Phosphorsäure. Die neuen Banden bei 1576 , 1600 und 1614 cm^{-1} sind auf die Bildung von Bindungen zwischen den Säureprotonen der Phosphorsäure und den Stickstoffatomen des Imidazolrings zurückzuführen (siehe Abbildung 6.5). Wird die Polymermembran zunehmend mit Phosphorsäure dotiert, verschwindet die $\nu\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{N}$ -Bande bei 1547 cm^{-1} aus dem Raman-Spektrum. Für eine Membran, die mit 42 Gew.-% Phosphorsäure dotiert ist, ist die Intensität dieser Bande schon auf ca. 60 % ihres ursprünglichen Wertes gesunken (Abbildung 6.4a ii). Proportional entsteht ein neues Signal bei 1576 cm^{-1} . Die $\nu\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{N}$ -Bande bei 1547 cm^{-1} kann also als Maß für die Interaktion zwischen Polymer und Säure gesehen werden, da sie verschwindet wenn die Membran reich an Phosphorsäure ist. Die Bande bei 1614 cm^{-1} hingegen ändert sich nicht wesentlich, wenn der Anteil an Phosphorsäure in der Membran steigt. Diese Effekte weisen auf die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der Phosphorsäure und den Polymerketten hin, sowie auf eine Unterdrückung von Polymer-Gerüstschwingungen durch die Säure.

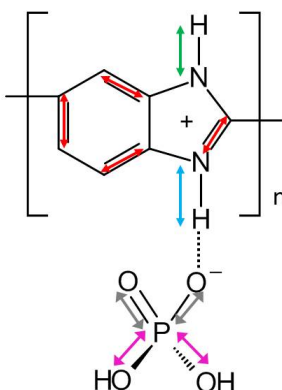


Abbildung 6.5: Schematische Darstellung einiger Schwingungsmoden von mit Phosphorsäure dotiertem ABPBI. Rot: $\nu\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{N}$, grün: $\nu\text{N-H}$, blau: $\nu\text{N-H} \cdots \text{O}$, pink: $\nu\text{P(OH)}_2$, grau: νPO_2 .

Um die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerken in den mit Phosphorsäure dotierten ABPBI-Membranen zu bestätigen, können auch die Bandenverschiebungen in der β -Region um 1440 cm^{-1} betrachtet werden. Diese Signale werden den Benzimidazolring-Streckschwingungen zugeordnet. Die mittelstarke Bande bei 1422 cm^{-1} , die im Spektrum der undotierten Membran zu sehen ist, verliert mit steigendem Dotierungsgrad an Intensität. Für ABPBI mit einem Phosphorsäuregehalt von 42 Gew.-% ist die Intensität schon auf ca. 55 % ihres ursprünglichen Wertes gesunken (Abbildung 6.4a ii). Für höhere Phosphorsäuregehalte ist die Bande komplett verschwunden. Auch die Intensität der Bande bei 1389 cm^{-1} ist stark zurückgegangen. Die zwei Polymer-Signale bei 1450 und 1479 cm^{-1} (Abbildung 6.4a i) sind zu höheren Wellenzahlen verschoben (1460 und 1500 cm^{-1} in Abbildung 6.4a v). Die Säureaufnahme führt nicht nur zu Veränderungen in den Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, sondern auch in der segmentären Bewegung der Polymerrückgratketten, die stark gekoppelt sind.

Mit zunehmendem Dotierungsgrad ändert sich auch das Aussehen der Banden in der α -Region

von 950 bis 1350 cm^{-1} . Die *in-plane* $\delta\text{C-H}$ -Schwingungen bei 1165 und 1304 cm^{-1} verschieben sich zu höheren Wellenzahlen (Abbildung 6.4a iii-v). Laut Di Noto *et al.* [120] sind die C-H-Beugungsmoden in undotierten PBI-Polymeren mit den N-H-Moden gekoppelt. Die Protonierung des Imidazolrings beeinflusst daher auch die $\delta\text{C-H}$ -Schwingungen. Auch die $\nu\text{N-H}$ -Schwingung bei 1138 cm^{-1} , die $\nu\text{C-C}$ -Schwingung bei 1233 cm^{-1} und die Imidazol-Atmungsschwingung bei 1277 cm^{-1} sind zu höheren Wellenzahlen verschoben (1146 , 1244 und 1279 cm^{-1}). Die Veränderung der Raman-Signale entsteht durch die größere Entfernung der Polymerketten zueinander, die durch die Quellung des Polymers mit der Aufnahme von Phosphorsäure hervorgerufen wird.

Auch nachdem die Membran mit Phosphorsäure dotiert wurde, sieht man weder eine Verschiebung noch eine starke Intensitätsänderung der Bande bei 960 cm^{-1} ; der Einfluss der Phosphorsäure auf die Ringatmungsschwingung des Benzolringes ist vernachlässigbar. Daher wurde diese Bande zur Normierung der Spektren ausgewählt. Diese Beobachtung ist außerdem eine weitere Bestätigung der Annahme, dass die Interaktion zwischen den Phosphorsäuremolekülen und den ABPBI-Polymerketten durch die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen nur den Imidazolring einbezieht. Die freien Phosphorsäuremoleküle scheinen nur zu einer Quellung der Stränge zu führen und es ist kein bedeutender Einfluss auf die Atmungs- und Beugungsschwingungen des Benzolrings zu sehen. Die Zuordnung der Raman-Signale für hochdotierte ABPBI-Membranen sind in Tabelle 6.2 aufgezählt, zusammen mit den Zuordnungen für trockenes ABPBI um den Vergleich zu erleichtern.

Zwischen Abbildung 6.4a iv und Abbildung 6.4a v sind keine signifikanten Unterschiede zu erkennen. Die zusätzliche Phosphorsäure geht also keine weiteren Bindungen mit der Membran ein. Bei zunehmendem Phosphorsäuregehalt entsteht jedoch eine neue schwache Bande bei 911 cm^{-1} , die in Abbildung 6.4a iv und v mit einem Pfeil markiert ist. Die Intensität dieser Bande ist in Abbildung 6.6 gegen den Dotierungsgrad aufgetragen.

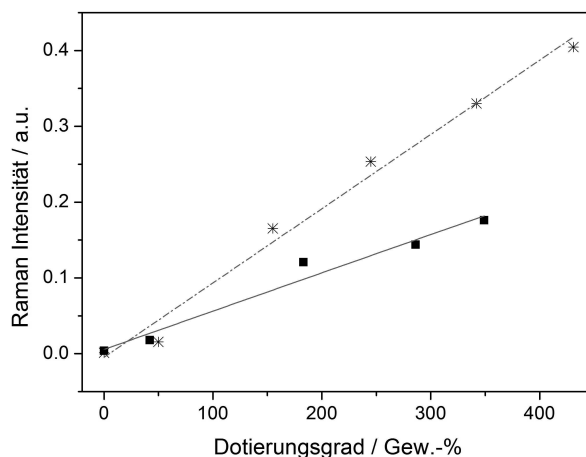


Abbildung 6.6: Intensität der Raman-Bande bei 911 cm^{-1} für unvernetztes und vernetztes ABPBI, aufgetragen gegen den Dotierungsgrad des Polymers. Quadrate: Vernetztes ABPBI, Sterne: unvernetztes ABPBI.

Diese Bande wurde im Raman-Spektrum der konzentrierten Phosphorsäure gefunden [45] und weist auf das Vorhandensein freier Phosphorsäure in der Membran hin [118]. Sie kann der

$\nu_s\text{P(OH)}_3$ -Schwingung zugeordnet werden [106]. Bei einem hohen Dotierungsgrad existiert demnach überschüssige Phosphorsäure in der Membran. Die Präsenz von freier Phosphorsäure in der Membran bei hohen Dotierungsgraden wurde von mehreren Autoren in mit Phosphorsäure dotierten PBI Membranen mittels verschiedenster Techniken bestätigt [19, 53, 151]. Die sehr niedrige Intensität des Signals zeigt, dass die große Mehrheit der Phosphorsäuremoleküle mit den Polymerketten in Wechselwirkung stehen, dass sich also Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den protonierten Imidazolringen der Polymerketten und den Phosphorsäuremolekülen bilden. Aus Abbildung 6.6 ist ersichtlich, dass es einen linearen Zusammenhang zwischen dem Dotierungsgrad der Membran und der Anzahl an freien Phosphorsäuremolekülen in der Membran gibt.

Der Vergleich mit den Raman-Spektren des unvernetzten ABPBI in Abbildung 6.4b zeigt keine signifikanten spektroskopischen Unterschiede durch die Vernetzung. Da das unvernetzte Material jedoch wie zuvor schon erwähnt leichter Säure aufnimmt als das vernetzte Material, ist die Bande der freien Phosphorsäure bei 911 cm^{-1} ab einem Dotierungsgrad von 155 Gew.-% (Abbildung 6.4b iii) deutlich besser zu erkennen. Auch für unvernetztes ABPBI existiert ein linearer Zusammenhang zwischen der Anzahl an freien Phosphorsäuremolekülen und dem Dotierungsgrad (Abbildung 6.6). Aufgrund der unterschiedlichen Vernetzung der Polymere ergeben sich unterschiedliche Steigungen.

Die Interaktion von ABPBI mit Phosphorsäure kann zusätzlich anhand der Differenzspektren in Abbildung 6.7 betrachtet werden. Diese werden durch Subtraktion des Spektrums der trockenen Membran von dem der dotierten Membran erhalten.

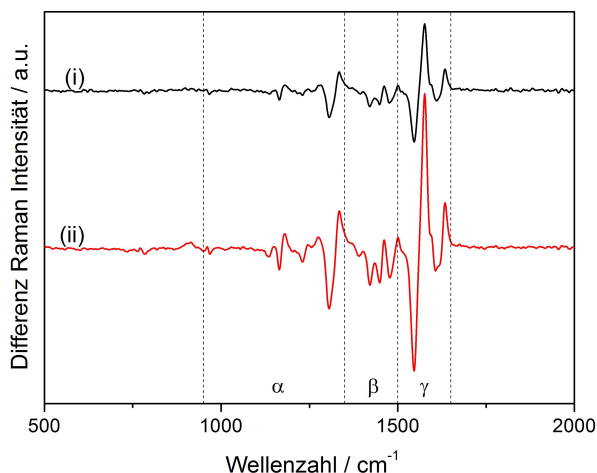


Abbildung 6.7: Differenzspektren von vernetztem ABPBI. (i) Spektrum einer trockenen Membran abgezogen von dem einer Membran mit 42 Gew.-% Phosphorsäure. (ii) Spektrum einer trockenen Membran abgezogen von dem einer Membran mit 349 Gew.-% Phosphorsäure.

In Abbildung 6.7 sind die beiden Extremfälle des niedrigsten (42 Gew.-%) und des höchsten (349 Gew.-%) Dotierungsgrades angegeben (Spektren aus Abbildung 6.4a ii und Abbildung 6.4a v). Die Spektren wurden vor der Subtraktion auf die Bande bei 960 cm^{-1} normalisiert. Die spektralen Profile 6.7 i und 6.7 ii zeigen die Anwesenheit von wachsenden Banden in der γ -Region ($\nu\text{C}=\text{C}$ und $\nu\text{C}=\text{N}$), die durch die Interaktion der Säureprotonen der Phosphorsäure

mit den Stickstoffatomen der Imidazolringe entstehen. Die Verformung der Signale durch die Streckschwingungen des Benzimidazolrings in der β -Region zeigt, dass die Säureaufnahme zu Modifizierungen in den segmentären Bewegungen der Polymergerüstkettens führt. Die Verschiebung der Banden der δ C-H-Schwingungen in der α -Region im Differenzspektrum bestätigt die Verformung der Polymerketten.

Zusätzlich zu den vernetzten und unernetzten ABPBI-Membranen wurde auch unernetztes PBI Raman-spektroskopisch untersucht. Es wurden fünf verschiedene Dotierungsgrade gemessen, die Spektren sind in Abbildung A.8 dargestellt. Dabei wurden zwei signifikante Unterschiede zwischen den Raman-Spektren von ABPBI und von PBI festgestellt:

- Die Bande bei 735 cm^{-1} , die den *out-of-plane* C-H-Schwingungen zugeschrieben wird [115], wird im Gegensatz zu den Spektren von ABPBI im Spektrum von PBI nicht durch das Einbringen von Phosphorsäure in die Membran unterdrückt.
- Im Spektrum von reinem PBI ist die Bande der Benzolringschwingung zu 999 cm^{-1} verschoben, die Bande bei 959 cm^{-1} wird der Imidazolringschwingung zugeordnet [110].

Die Zuordnung der Banden erfolgte analog zur Zuordnung der ABPBI-Banden und ist in Tabelle A.1 aufgeführt. Wie in den ABPBI-Spektren entsteht auch in den PBI-Spektren mit zunehmendem Dotierungsgrad eine Bande bei 912 cm^{-1} , die $\nu_s\text{P}(\text{OH})_3$ der freien Phosphorsäure zugeordnet wird. In Abbildung A.9 ist die Intensität dieser Bande gegen den Dotierungsgrad aufgetragen. Im Vergleich dazu sind auch die Intensitätssteigerung der $\nu_s\text{P}(\text{OH})_3$ -Bande von vernetztem und unernetztem ABPBI aufgetragen. PBI zeigt einen steileren Anstieg der Bandenintensität als ABPBI. In unernetztem Polybenzimidazol ist bei gleichem Dotierungsgrad die Anzahl an freien Phosphorsäuremolekülen höher als in vernetztem Polybenzimidazol.

Die Raman-Untersuchungen an PBI ergaben vergleichbare Ergebnisse zu den Untersuchungen an ABPBI. Die Veränderung der Polymerschwingungen durch das Einbringen der Phosphorsäure, sowie die Anwesenheit freier Phosphorsäuremoleküle bei hohen Dotierungsgraden wurden bestätigt. Die Ergebnisse sind in Anhang A.3 dargestellt.

Die Raman-Spektroskopie liefert Informationen über die graduelle Veränderung der Bindungen in der dotierten Membran bei Steigerung des Phosphorsäuregehalts. Die Anwesenheit von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der Phosphorsäure und den N-H-Gruppen des Polymers, die schon in den IR-Spektren in Kapitel 6.1.1 gesehen wurde, wurde bestätigt. Die Verschiebungen der Raman-Banden des Benzimidazolrings zeigen, dass die Moleküle der Phosphorsäure mit jeder Wiederholeinheit des ABPBI wechselwirken. Für hohe Dotierungsgrade sind alle Stickstoffplätze des ABPBI protoniert und ein zusätzliches Raman-Signal entsteht bei 911 cm^{-1} , das freien Phosphorsäuremolekülen zugeschrieben wird. Dies bestätigt die Ergebnisse der IR-Messungen. Die Intensität des Signals zeigt einen linearen Zusammenhang zwischen dem Dotierungsgrad der Membran und der Anzahl an freien Phosphorsäuremolekülen im Polymer. Die spektrale Region der δ C-H-Schwingungen gibt Einblicke in den Quellungsprozess des Polymers. Die Wechselwirkung der Phosphorsäure mit der Membran ist sowohl für die Protonenleitfähigkeit, die in Kapitel 5.2 näher untersucht wurde, als auch für den Quellungsprozess der Membran verantwortlich.

6.2 *In situ* Raman-Messungen am Elektrolyten im Zellbetrieb

In Kapitel 6.1 wurde die Wechselwirkung zwischen der Phosphorsäure und dem Polymer mit spektroskopischen Analysemethoden untersucht. Eine Bande im Raman-Spektrum bei 911 cm^{-1} konnte der Präsenz freier Phosphorsäuremoleküle in der Membran bei hohen Dotierungsgraden zugeschrieben werden. Die Veränderung dieser Wechselwirkung bei hohen Temperaturen und unter Betriebsbedingungen wurde bisher in der Literatur noch nicht erforscht. Um dies zu ermöglichen, wurde die Methode der *in situ* Raman-Spektroskopie entwickelt. Der Messaufbau, sowie die eigens für diese Messung weiterentwickelte Messzelle wurden in Kapitel 4.3.3 beschrieben. Zum ersten Mal wurden *in situ* Raman-Spektren des Elektrolyten einer Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle im Betrieb gemessen.

Um die Vorgänge im Elektrolyten bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen untersuchen zu können, wurden fünf verschiedene Betriebszustände gemessen.

- I Im ersten Schritt wurde die Zelle 120 min im stromlosen Betrieb gefahren.
- II In der zweiten Phase wurde die Zelle 40 min bei 140 mA cm^{-2} betrieben.
- III Anschließend wurde die Stromdichte für 40 min auf 350 mA cm^{-2} erhöht.
- IV In der vierten Phase wurde die Zelle bei 600 mA cm^{-2} betrieben. Dieser Betriebszustand wurde erneut 40 min gehalten.
- V Im letzten Schritt wurde die Zelle zurück in den stromlosen Betrieb gefahren. Dieser Betriebszustand wurde 120 min gehalten.

Das Messprogramm ist in Abbildung 6.8a dargestellt.

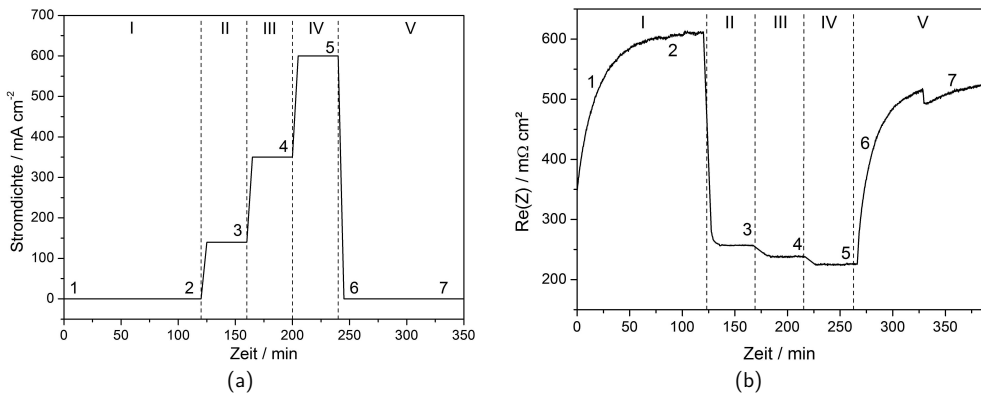


Abbildung 6.8: a) Messprogramm für die *in situ* Raman-Messungen an einer HT-PEFC im Betrieb. b) Zeitabhängigkeit des Ohmschen Widerstands bei dynamischen Betriebsbedingungen. $T = 160^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{H}_2/\text{Luft}} = 2/2$, $p = 1\text{ atm}$. Die arabischen Zahlen in beiden Diagrammen markieren Messpunkte der Raman-Spektroskopie (siehe auch Abbildung 6.9).

Zeitgleich wurde mit zeitabhängiger Impedanzspektroskopie der Ohmsche Widerstand der Zelle aufgezeichnet. In Abbildung 6.8b ist die aus dem dynamischen Betrieb folgende Zeitabhängigkeit des Ohmschen Widerstandes bei $T = 160^\circ\text{C}$ dargestellt. Beim Einschalten der Zelle

im stromlosen Betrieb steigt der Widerstand von 349 auf $612 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$. Schaltet man den Zellbetrieb um auf Strombetrieb bei 140 mA cm^{-2} , so fällt der Widerstand innerhalb von ca. 10 min auf einen Wert von $257 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$. Mit steigender Stromdichte nimmt der Widerstand weiter ab und sinkt auf $238 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ für 350 mA cm^{-2} und $225 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ für 600 mA cm^{-2} . Wird die Zelle wieder auf stromlosen Betrieb umgeschaltet, so steigt auch der Widerstand innerhalb 1 Stunde wieder auf $523 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ an. Diese Ergebnisse lassen sich wie in Kapitel 5.3 durch die De-/Hydratisierung der Phosphorsäure in der Zelle erklären. Die niedrigeren Widerstandswerte der Zelle im Vergleich zu denen in Kapitel 5.3 sind durch die geringere Alterung der Raman-Zelle im Vergleich zur N_2 -Zelle bedingt.

Anhand der *in situ* Impedanzmessungen wird der Ohmsche Widerstand während der Raman-Messung beobachtet. So soll gewährleistet werden, dass die *in situ* gemessenen Raman-Spektren einen stationären Zustand abbilden. Gleichzeitig ermöglichen es die Impedanzmessungen, eine Aussage über die globale Zusammensetzung der Phosphorsäure in der Membran zu treffen und diese mit den lokalen Raman-Daten zu vergleichen.

Aufnahme von *in situ* Raman-Spektren bei Betriebsbedingungen

Die bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen an der Membran aufgenommenen Spektren sind in Abbildung 6.9a gezeigt. Die arabischen Zahlen an den Kurven beziehen sich auf den Zeitpunkt im Messprogramm, an dem die einzelnen Spektren aufgenommen wurden (siehe Abbildung 6.8a).

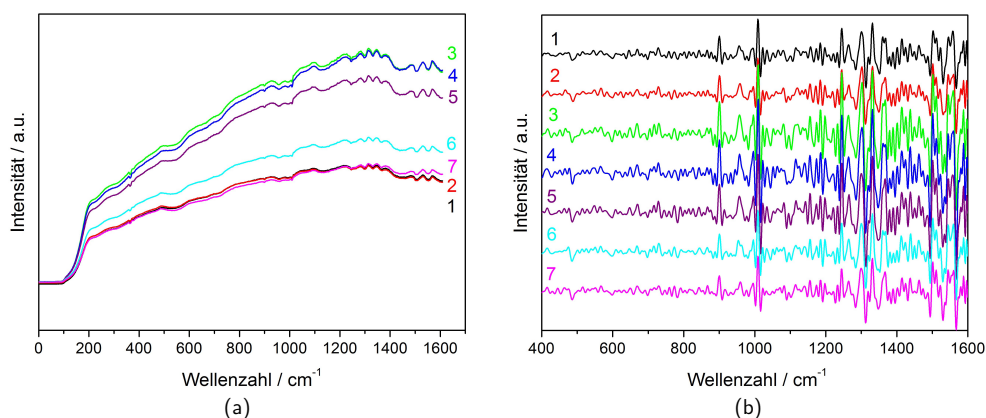


Abbildung 6.9: *In situ* Raman-Emissionsspektren einer phosphorsäuredotierten Membran bei dynamischem Betriebsverhalten. a) Rohdaten. 1: OCV nach 10 min; 2: OCV nach 90 min; 3: 140 mA/cm^2 nach 30 min; 4: 350 mA/cm^2 nach 30 min; 5: 600 mA/cm^2 nach 30 min; 6: zweites OCV nach 10 min und 7: zweites OCV nach 90 min. b) Zweite Ableitung der Rohdaten. Die Kurven wurden zur besseren Betrachtung gegeneinander verschoben.

Das Signal wird durch einen hohen Untergrund dominiert, dem die Raman-Signale der dotierten Membran schwach überlagert sind. Diese hohe Untergrundemission wird durch die Wellenlänge des He-Ne-Lasers von $632,8 \text{ nm}$ verursacht, die energiereich genug ist um die Fluoreszenz des Polybenzimidazols anzuregen. Mit steigender Stromdichte steigt auch die Emission der Spektren. Wird die Zelle zurück auf offene Klemmspannung gefahren, fällt die Emission nach und nach wieder auf ihr ursprüngliches Niveau zurück.

Da es sich bei der Fluoreszenz um einen temperatur- und zeitabhängigen Materialeffekt handelt, ist es nicht möglich, die schwachen Raman-Banden der Membran direkt auszuwerten. Eine einfache Basislinienkorrektur verfälscht möglicherweise die Lage und Intensität der Banden. Daher wurde mit der Software OPUS (OPUS Spectroscopy Software, Version 7.0, Bruker Corporation) die zweite Ableitung der Spektren berechnet (siehe Abbildung 6.9b). Unter der Annahme, dass die Raman-Signale eine Gauss-Form aufweisen, entspricht die Lage der Minima in der zweiten Ableitung der Spektren der Lage der Maxima in den Originalspektren. Die genaue Bandenposition kann also anhand der zweiten Ableitung bestimmt werden. Mit Hilfe der 2. Ableitung kann manuell eine Basislinie an die Spektren angelegt und abgezogen werden. Aufgrund der hohen und unregelmäßigen Untergrundemission ist die Basislinienkorrektur jedoch besonders im Hinblick auf Form und Größe der Banden fehlerbehaftet. Es werden daher nur Banden ausgewertet, die für mehrere Spektren sowohl in der 2. Ableitung als auch in den Rohdaten eindeutig identifizierbar sind. In Abbildung 6.10 ist als Beispiel Spektrum 2 aus Abbildung 6.9a nach durchgeführter Basislinienkorrektur mit seiner zweiten Ableitung dargestellt. Die Symbole markieren die Banden, die zur Auswertung herangezogen wurden und werden in Tabelle 6.5 wieder aufgegriffen.

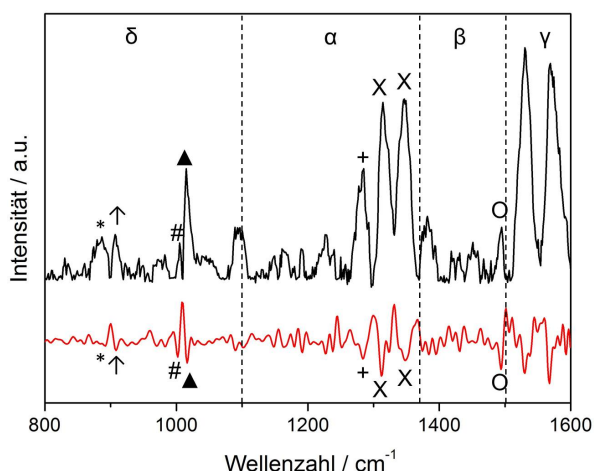


Abbildung 6.10: Basislinienkorrektur anhand der zweiten Ableitung am Beispiel des Spektrums aus Abbildung 6.9a (nach 90 min bei OCV). Vergleich zwischen einem korrigiertem Spektrum (schwarz) und der 2. Ableitung (rot).

Der Vergleich der *in situ* aufgenommenen Spektren mit den Raman-Spektren der dotierten Membran aus Kapitel 6.1 ist nicht eindeutig. Die *ex situ* Proben wurden mit einem FT-Raman-Gerät gemessen, während die Spektren in der Zelle mit einem dispersiven Raman-Aufbau aufgenommen wurden. Die FT-Raman-Geräte verwenden Laser mit einer Wellenlänge von 1064 nm, die die Fluoreszenz des Polybenzimidazols nicht anregen und daher zu Spektren mit sehr geringer Untergrundemission führen. Des Weiteren ist die Membran in der Zelle sowohl hohen Temperaturen (160 °C) als auch einer mechanischen Belastung ausgesetzt (Kompression der MEA auf 75 % ihrer Ausgangsdicke, siehe Kapitel 4.1.3).

Rudolph hat gezeigt, dass sich die Banden des Phosphorsäurespektrums im Temperaturbereich von 25 bis 185 °C um bis zu 45 Wellenzahlen verschieben können [152]. Eine ähnliche Studie für Benzimidazol konnte in der Literatur nicht gefunden werden. Allerdings untersuchten Excoffon und Maréchal das IR-Spektrum von Imidazol bei -263 °C und 27 °C [153]. Die Temperatur-

erhöhung führte zu einem Spektrum mit weniger scharfen und teilweise weniger intensiven Peaks. Im Allgemeinen wurde gezeigt, dass die Lage und die Intensität von Raman-Linien von der Temperatur beeinflusst werden, jedoch auf unterschiedliche Weise für unterschiedliche Schwingungszustände [154]. In der Literatur wurde außerdem gezeigt, dass die Anwendung externer Kräfte auf einen Festkörper eine Verlängerung/Verkürzung der Bindungslängen mit sich zieht und damit zu einer Verschiebung der Raman-Wellenzahlen führt [155]. Mitra *et al.* [156] haben gezeigt, dass eine mechanische Beanspruchung eines Polymers die intramolekularen Bindungen beeinflusst und sich dadurch die Lage der Schwingungsbanden verschiebt. Die mechanische Belastung der dotierten Membran könnte also auch einen Einfluss auf das Schwingungsspektrum zeigen.

Aufnahme von Phosphorsäure-Spektren

Die *ex situ* Raman-Spektren in Kapitel 6.1 zeigen, dass im Wellenzahlbereich von 750 bis 1100 cm^{-1} kaum Polymerschwingungen auftreten, abgesehen von der Benzolringschwingung bei 960 cm^{-1} . In diesem Bereich sind also die Schwingungen der Phosphorsäure besonders gut sichtbar, während bei höheren Wellenzahlen die Membransignale das Spektrum dominieren. Um die Auswertung der Raman-Spektren zu vereinfachen wurden mit dem gleichen Raman-Aufbau, der auch für die *in situ* Messungen genutzt wurde, verschiedene Phosphorsäurespezies und Dissoziationsstufen der Phosphorsäure gemessen [136,137]. In Abbildung 6.11a sind die Spektren von 85 %-iger Orthophosphorsäure ($\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 100 %-iger Orthophosphorsäure (H_3PO_4), Pyrophosphorsäure ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$) und Polyphosphorsäure ($(\text{HPO}_3)_n$) dargestellt.

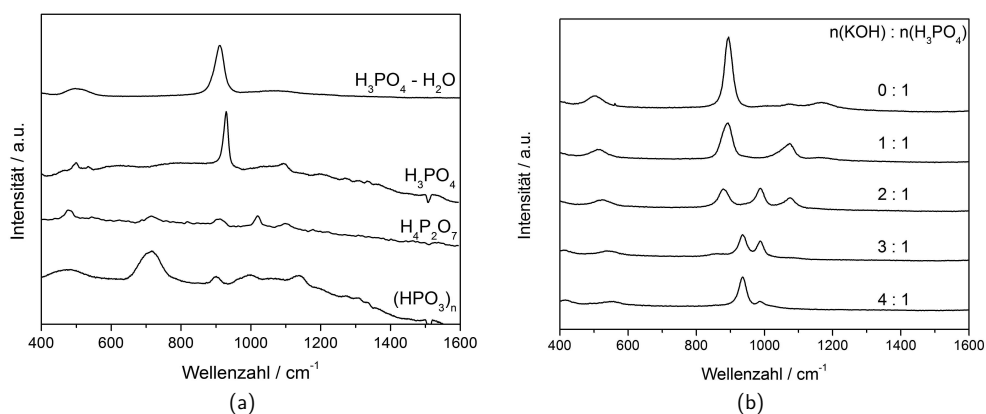


Abbildung 6.11: Raman-Spektren von Phosphorsäure. a) Unterschiedliche Phosphorsäurespezies. Von oben nach unten: 85 %-ige Orthophosphorsäure, 100 %-ige Orthophosphorsäure, Pyrophosphorsäure, Polyphosphorsäure. b) Dissoziationsstufen von Phosphorsäure. Es wurde eine Lösung aus 1 ml Wasser und 250 μl 85 %-iger Phosphorsäure hergestellt, der von oben nach unten 0 μl , 250 μl , 500 μl , 750 μl und 1000 μl KOH zugefügt wurden. Adaptiert nach [136,137].

Die 85 %-ige Orthophosphorsäure zeigt eine starke Bande bei 911 cm^{-1} , die der $\nu_s\text{P}(\text{OH})_3$ -Schwingung zugeordnet wird und sich mit steigender Konzentration der Orthophosphorsäure zu höheren Wellenzahlen verschiebt [106,118]. Die 100 %-ige Orthophosphorsäure zeigt zusätzlich eine Bande bei 1092 cm^{-1} , die der $\nu_{as}\text{PO}_3$ -Schwingung zugeschrieben wird [99]. Die symmetri-

sche PO_3 -Streckschwingung $\nu_s\text{PO}_3$ sowie die beiden POP-Streckschwingungen $\nu_{as}\text{POP}$ und $\nu_s\text{POP}$ werden in der Pyro- und Polyphosphorsäure gefunden [99, 109]. Die Zuordnung der gemessenen Banden ist in Tabelle 6.3 aufgelistet.

Tabelle 6.3: Zuordnung der Raman-Signale für verschiedene Phosphorsäurespezies nach [99, 106, 109, 118]. Die Intensität der Banden wird in Klammern genannt (ss: sehr schwach, s: schwach, m: mittel, st: stark).

Zuordnung	Wellenzahl in cm^{-1}			
	$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	H_3PO_4	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	$(\text{HPO}_3)_n$
$\nu_s\text{POP}$	-	-	716 (ss)	715 (s)
$\nu_{as}\text{POP}$	-	-	909 (ss)	901 (ss)
$\nu_s\text{P}(\text{OH})_3$	911 (st)	929 (m)	-	-
$\nu_s\text{PO}_3$	-	-	1018 (s)	993 (ss)
$\nu_{as}\text{PO}_3$	-	1092 (ss)	1098 (ss)	-

Um die verschiedenen Dissoziationsstufen der Phosphorsäure zu messen wurde eine Lösung aus 1 ml Wasser und 250 μl 85 %-iger Phosphorsäure hergestellt. Dieser Lösung wurde in 250 μl -Schritten Kaliumhydroxid (KOH) zugefügt. Die Beimengung dieser starken Base führt zu einer schrittweisen Dissoziation der Phosphorsäure. Die daraus resultierenden Raman-Spektren sind in Abbildung 6.11b zu sehen. Mit zunehmendem KOH-Gehalt verschieben sich die Säure-Banden und neue Signale entstehen. Die Lösung ohne KOH zeigt eine starke Bande bei 895 cm^{-1} , die der Überlagerung der $\nu_s\text{P}(\text{OH})_3$ -Schwingung des H_3PO_4 -Moleküls und der $\nu_s\text{P}(\text{OH})_2$ -Schwingung des H_2PO_4^- -Anions zugeschrieben wird [106]. Diese Bande verschiebt sich mit zunehmender Dissoziation der Säure zu niedrigeren Wellenzahlen, in Übereinstimmung mit der Literatur [106]. Die $\nu_s\text{PO}_2$ -Schwingung des H_2PO_4^- -Anions ist in niedrig dissoziierten Lösungen bei 1074 cm^{-1} zu finden. Die $\nu_s\text{PO}_3$ - und $\nu_s\text{PO}_4$ -Schwingungen des Hydrogenphosphat- und Phosphatanions bilden sich erst nach Zugabe von 500 bzw. 1000 μl KOH aus [108]. Die Verschiebung der Banden und ihre Zuordnung sind in Tabelle 6.4 aufgelistet.

Tabelle 6.4: Verschiebung der Raman-Signale für verschiedene Dissoziationsstufen der Phosphorsäure mit steigendem KOH-Gehalt in der Phosphorsäure. Die Intensität der Banden wird in Klammern genannt (ss: sehr schwach, s: schwach, m: mittel, st: stark, sst: sehr stark). Zuordnung nach [106, 108].

KOH-Volumen in μl	Wellenzahl in cm^{-1}			
	$\nu_s\text{P}(\text{OH})_2$ (H_2PO_4^-)	$\nu_s\text{PO}_2$ (H_2PO_4^-)	$\nu_s\text{PO}_3$ (HPO_4^{2-})	$\nu_s\text{PO}_4$ (PO_4^{3-})
0	893 (sst)	1071 (ss)	-	-
250	893 (st)	1074 (m)	-	-
500	879 (m)	1074 (s)	988 (m)	-
750	-	-	987 (m)	936 (m)
1000	-	-	987 (s)	936 (m)

Bei diesen Werten muss allerdings beachtet werden, dass sie bei Raumtemperatur aufgenommen wurden, und laut [103, 152] eine Verschiebung der Banden mit der Temperatur zu erwarten ist.

Auswertung der *in situ* Spektren

Trotz der Verschiebung der Banden durch Kompression und erhöhte Temperaturen ist eine Auswertung der Spektren möglich. Die Auswertung konzentriert sich auf die Banden, die in Abbildung 6.10 eindeutig identifizierbar sind. Die starken Schwingungen im β - und γ -Bereich werden $\nu\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{N}$ zugeschrieben [110, 113]. Im α -Bereich werden die Schwingungen bei 1314 und 1348 cm^{-1} den $\delta\text{C-H}$ -Banden zugeordnet [115]. Die Bande bei 1285 cm^{-1} wird der Imidazolring-Atmungsschwingung zugeschrieben [114]. Die $\nu\text{N-H}$ -Bande, die bei 1138 erwartet wird [110] und die Bande der Benzolringschwingung, die bei 960 cm^{-1} erwartet wird [114], sind in den *in situ* Spektren nicht eindeutig vorhanden.

Im δ -Bereich befinden sich die Schwingungsbanden der Phosphorsäure. Die Banden bei 895 cm^{-1} und 907 cm^{-1} werden im Spektrum durch einen Einschnitt scharf getrennt. Es handelt sich wahrscheinlich um eine einzige Bande bei 901 cm^{-1} , die durch Untergrundrauschen bei der Basislinienkorrektur geteilt wurde. Sie entsteht durch eine Überlagerung der Signale der $\nu_s\text{P}(\text{OH})_2$ -Schwingung der dissoziierten H_2PO_4^- -Anionen und der $\nu_s\text{P}(\text{OH})_3$ -Schwingung der freien, undissoziierten Phosphorsäuremolekülen. Diese Bande wurde in den *ex situ* Messungen bei höheren Wellenzahlen gefunden, verschiebt sich jedoch laut Marshall *et al.* [103] mit steigender Temperatur zu niedrigeren Wellenzahlen. Auch die schwache Bande bei 1003 cm^{-1} und die ausgeprägte Bande bei 1015 cm^{-1} bilden eine einzige Bande bei 1010 cm^{-1} , die durch einen Knick im Untergrund zweigeteilt wurde. Die Zuordnung dieser Bande ist nicht eindeutig. Zum einen kann es sich dabei um das PO_4^{3-} -Anion der Orthophosphorsäure handeln, das in der Literatur um 1014 cm^{-1} gefunden wurde [100, 108, 157]. In den Raman-Spektren der dissoziierten Säure, die mit dem gleichen Aufbau gemessen wurden wie die Membran-Spektren (Abbildung 6.11b), wurde diese Bande jedoch nicht gesehen. Zum anderen kann es sich um die $\nu_s\text{PO}_3$ -Schwingung des $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ -Anions der Pyrophosphorsäure handeln, die in Abbildung 6.11a gefunden wurde. Möglicherweise wird das Silizium des Quarzglasstabes von der Phosphorsäure angegriffen und es bilden sich Siliziumorthophosphat $\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4$ oder Siliziumdiphosphat SiP_2O_7 . Zu diesem Zeitpunkt kann die Präsenz dieser Bande nicht näher erklärt werden.

In Tabelle 6.5 sind die Zuordnungen der einzelnen Schwingungsbanden der *in situ* Raman-Messungen bei OCV aufgelistet. Die Symbole sind in Abbildung 6.10 abgebildet.

Tabelle 6.5: Zuordnung der *in-situ* Raman-Signale der dotierten Membran. Die Symbole werden in Abbildung 6.10 benutzt. Die Intensität der Banden wird in Klammern genannt (s: schwach, m: mittel, st: stark, Sch: Schulter).

Bereich	Symbol	Wellenzahl in cm ⁻¹		Zuordnung
δ	*	895 (s)	901	$\nu_s\text{P}(\text{OH})_2$ (H_2PO_4^-)
	↑	907 (m)		$\nu_s\text{P}(\text{OH})_3$ (H_3PO_4)
	#	1003 (s)	1010	$\nu_s\text{PO}_3$ ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$)
▲	1015 (s)	$\nu_{as}\text{PO}_4$ (PO_4^{3-})		
α	+ X	1284 (m) 1314 (st), 1348 (st)	Imidazolringschwingung $\delta\text{C-H}$	
β	O	1493 (st)	$\nu\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{N}$	
γ		1530 (st), 1567 (st), 1593 (Sch)	$\nu\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{N}$	

Beim Umschalten der Brennstoffzelle von OCV auf Strombetrieb ist keine Verschiebung oder Veränderung der Banden zu sehen. Die Lage der Raman-Banden und ihre Form zeigen keine

Abhängigkeit vom Betriebszustand der Zelle und damit vom Wassergehalt im Elektrolyten. Zusätzlich wurden auch die Intensitäten der Banden bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen miteinander verglichen. Dazu wurden die integrierten Intensitäten der Banden in der zweiten Ableitungen ausgewertet. In Abbildung 6.12 sind die Intensitäten der Raman-Banden gegen die Zeit bei verschiedenen Betriebsbedingungen aufgetragen.

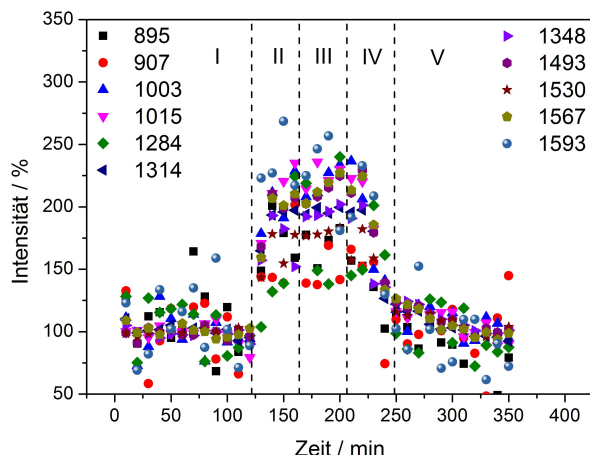


Abbildung 6.12: Intensitäten verschiedener Raman-Banden aufgetragen gegen die Zeit.

Die Intensitätssteigerungen für die einzelnen Banden sind in Tabelle 6.6 dargestellt. Alle Banden zeigen im Schnitt eine Steigerung der Intensität um 90% wenn die Zelle vom stromlosen Betrieb in den Strombetrieb gefahren wird. Dies liegt zum Teil an der erhöhten Emission der Fluoreszenz bei Strombetrieb, die in Abbildung 6.9a gezeigt wurde. Manche Banden zeigen jedoch eine höhere Intensitätssteigerung als andere. Dazu gehört die Bande bei 1010 cm^{-1} und ein Großteil der $\nu\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{N}$ -Schwingungen.

Tabelle 6.6: Intensitätssteigerung der *in-situ* Raman-Signale der dotierten Membran.

Bande			Intensitätssteigerung in %	Zuordnung
Säure	901	895	65	$\nu_s\text{P}(\text{OH})_2$ (H_2PO_4^-)
		907	53	$\nu_s\text{P}(\text{OH})_3$ (H_3PO_4)
	1010	1003	108	$\nu_s\text{PO}_3$ ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$)
		1015	115	$\nu_{as}\text{PO}_4$ (PO_4^{3-})
Membran	1284		67	Imidazolringschwingung
	1314		92	$\delta\text{C-H}$
	1348		82	$\delta\text{C-H}$
	1493		105	$\nu\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{N}$
	1530		70	$\nu\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{N}$
	1567		106	$\nu\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{N}$
	1593		125	$\nu\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{N}$

Um zu verstehen warum die Intensitäten steigen, muss zuerst besprochen werden, von welchen Faktoren die Raman-Intensität beeinflusst wird. Wie in Kapitel 3.3 beschrieben wurde, ist

eine Schwingung dann Raman-aktiv, wenn sich die Polarisierbarkeit des Moleküls durch diese Schwingung ändert. Die Polarisierbarkeit eines Moleküls ist im Allgemeinen anisotrop und wird durch einen Tensor dargestellt. Die Intensität I einer Raman-Bande ist abhängig von der Ableitung der Polarisierbarkeit α nach der Normalkoordinate Q der Schwingung [158]:

$$I \propto \frac{\delta\alpha}{\delta Q}. \quad (6.1)$$

Eine Änderung von $\frac{\delta\alpha}{\delta Q}$ führt daher auch zu einer Änderung der Intensität. $\frac{\delta\alpha}{\delta Q}$ wird durch die Bindungsart (kovalente Bindungen führen zu höheren Raman-Intensitäten als ionische Bindungen) oder den Bindungstyp (einfach, doppelt, ...) beeinflusst [159]. Allgemein wird die Polarisierbarkeit durch schwingungsinduzierte Ladungstransfers beeinflusst [160]. Die Änderung in der molekularen Polarisierbarkeit, die mit einer Schwingung verbunden ist, entsteht aus einer Änderung in der elektrischen Ladungsverteilung im Molekül [161]. Wird eine Bindung gestreckt, dann ändert sich die damit assoziierte Polarisierbarkeit und daher auch $\frac{\delta\alpha}{\delta Q}$ [158]. Änderungen in der Raman-Intensität können also interpretiert werden als Resultat von Änderungen in den elektronischen Zuständen des Moleküls [162]. Dazu gehört auch die Fluoreszenz, die durch die Anregung elektronischer Zustände zustande kommt. Die Bandenintensitäten steigen jedoch nicht gleichmäßig, so dass auch die Vorgänge im Elektrolyten beim Umschalten von OCV auf Last betrachtet werden müssen.

- An der Kathode wird durch die Sauerstoffreduktionsreaktion Wasser produziert. Dieses Wasser verteilt sich gleichmäßig in der MEA und führt zu zwei Effekten:
 - Die Phosphorsäure wird hydratisiert. Dies führt dazu, dass weniger $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -Moleküle und mehr H_3PO_4 -Moleküle und H_2PO_4^- -Anionen in der Membranen vorhanden sind.
 - Es befindet sich eine höhere Anzahl an H_2O -Molekülen im Elektrolyten.

Li *et al.* [163] haben berechnet, dass die Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen in ABPBI, bei denen Phosphorsäure involviert ist, mit steigendem Wassergehalt sinkt. Daraus kann geschlossen werden, dass ABPBI vermehrt Wasserstoffbrückenbindungen mit Wasser eingeht.

- Das Produktwasser führt zu einer Quellung der Membran in der Zelle [72]. Daraus folgt eine Entfernung der Polymerketten voneinander und dadurch höhere intermolekulare Bindungslängen.
- Durch die Hydratisierung der Säure und das zusätzliche Wasser stehen mehr Protonen für den Grotthuss-Mechanismus zur Verfügung, die Leitfähigkeit des Elektrolyten steigt.

Die Membran-Banden, die die größte Intensitätssteigerung aufweisen, sind die $\nu\text{C}=\text{N}/\text{C}=\text{C}$ -Schwingungen. Diese werden direkt durch das Einbringen von Phosphorsäure in die Membran beeinflusst, da die Säure Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Imidazol eingeht. Unter Strom werden diese Bindungen vermehrt zwischen Wasser und ABPBI geschlossen. Li *et al.* [164] haben berechnet, dass die Bindungsstärke zwischen Phosphorsäure und ABPBI größer ist als die zwischen Wasser und ABPBI. Die Änderung der Bindungsstärke führt zu einer Änderung der Polarisierbarkeit und damit auch der Intensität der Raman-Bande. In der Literatur wird allerdings sowohl argumentiert, dass eine kürzere Bindungslänge [165] als auch, dass eine längere Bindungslänge [166] zu höheren Intensitäten führt. Im Rahmen dieser Arbeit kann nur geschlossen werden, dass sich bei dynamischen Betriebsbedingungen die Elektronendichte um die $\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{N}$ -Bindungen ändert, und dies eine Änderung der Raman-Intensität zur Folge hat.

Die Phosphorsäure-Schwingung um 1010 cm^{-1} , die der $\nu_s\text{PO}_3$ -Schwingung des $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ -Anions zugeordnet werden kann, zeigt ebenfalls eine höhere Intensitätssteigerung als die übrigen Signale. Dies deutet darauf hin, dass unter Strom vermehrt Pyrophosphorsäure in der Membran gebildet wird. Das widerspricht jedoch den Messungen aus Kapitel 5.3, die zeigen, dass im Zellbetrieb beim Umschalten vom stromlosen in den Strombetrieb Wasser in der MEA produziert wird und die Phosphorsäure hydratisiert. Auch in der Literatur wurde gezeigt, dass die Bildung von Wasser in der Zelle unter Strom der Dehydratisierung der Phosphorsäure entgegenwirkt [31, 70]. Die Intensitätssteigerung dieser Bande widerspricht den gängigen Vorstellungen der physikalischen Vorgänge in der Membran im Zellbetrieb. Allerdings sind diese Ergebnisse mit Vorsicht zu betrachten, da das Einbringen des Laserlichts und des Glasstabes die Vorgänge in der Membran beeinflussen können. So kann eine lokale Temperaturerhöhung am Ort der Messung durch den Laser nicht ausgeschlossen werden. Ebenso kann das Loch in der GDE eine lokale Störung hervorrufen. Diese Effekte können zur Zeit nicht quantifiziert werden.

Die Analysemethode der Raman-Spektroskopie, die *ex situ* gute Ergebnisse zur Strukturaufklärung des Elektrolyten geliefert hat, wurde zum ersten Mal *in situ* in der laufenden Zelle angewendet. Es konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, Raman-Spektren an der Membran im Zellbetrieb unter dynamischen Betriebsbedingungen aufzunehmen. Durch die Wellenlänge des gewählten Lasers kommt es jedoch zur Fluoreszenz des Polymers, die zu einer hohen Untergrundemission führt. Dadurch erschwert sich die Auswertung der Raman-Spektren, und es konnten nur wenige Banden eindeutig zugeordnet werden. Dazu gehören $\nu\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{N}$ und $\delta\text{C}-\text{H}$ der Membran, sowie $\nu_s\text{P}(\text{OH})_2$ und $\nu_s\text{P}(\text{OH})_3$ der Phosphorsäure, die jeweils H_2PO_4^- und H_3PO_4 zugeordnet werden. Eine weitere Bande bei 1010 cm^{-1} kann möglicherweise $\nu_s\text{PO}_3$ des $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ -Anions zugeordnet werden. Eine Intensitätssteigerung der Banden unter Last kann auf zwei Ursachen zurückgeführt werden: zum einen ist die Untergrundemission durch die Fluoreszenz des Polymers im Strombetrieb höher, zum anderen ändern sich aufgrund der Hydratisierung des Elektrolyten die Bindungszustände und somit auch die Intensität der Raman-Banden. Aufgrund möglicher lokaler Störungen durch das Laserlicht und das Loch in der GDE sind diese Ergebnisse jedoch mit Vorsicht zu betrachten.

Es wurde gezeigt, dass *in situ* Raman-Spektroskopie an Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen angewendet werden kann. Allerdings bedarf diese Methode noch der Weiterentwicklung und Optimierung. Die Wahl eines Lasers mit höherer Wellenlänge kann zu einer Reduzierung der Fluoreszenz führen, und damit zu einer eindeutigen Zuordnung der Raman-Banden. Des Weiteren können durch die Beobachtung eines größeren Wellenzahlbereiches die $\nu\text{O}-\text{H}$ -Schwingungen des Wassers bei 2380 cm^{-1} gemessen werden, die Aufschluss geben können über die lokalen Begebenheiten am Ort der Messung.

7 Diskussion der Ergebnisse

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung der Zusammensetzung der Phosphorsäure in der Brennstoffzelle, sowie der Wechselwirkung der Säure mit dem Polybenzimidazol. Zu diesem Zweck wurden drei verschiedene Systeme untersucht: i) die reine Phosphorsäure, ii) die Phosphorsäure in Wechselwirkung mit dem Polybenzimidazol und iii) die Phosphorsäure in Wechselwirkung mit dem Polybenzimidazol im Zellbetrieb. Folgende Charakterisierungsmethoden wurden gewählt:

- Die thermogravimetrische Analyse ermöglichte die Beobachtung der Massenänderung der Proben in Abhängigkeit der Temperatur. So konnte die Zusammensetzung der reinen Phosphorsäure und der Säure in der dotierten Membran bei unterschiedlichen Umgebungsbedingungen untersucht werden.
- Mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie konnten die protonische Leitfähigkeit der dotierten Membran und der Ohmsche Widerstand der Brennstoffzelle bestimmt werden. So wurde der Einfluss der Zusammensetzung der Säure auf die Leitfähigkeit bei unterschiedlichen Umgebungs- und Betriebsbedingungen überprüft.
- Mittels Vibrationsspektroskopie wurden die Bindungen zwischen Phosphorsäure und Membran untersucht. Dabei wurden sowohl Raman- als auch Infrarot-Spektroskopie angewendet, um komplementäre Informationen zu erhalten. Zusätzlich wurde mit der *in situ* Raman-Spektroskopie eine neue Charakterisierungsmethode für Brennstoffzellenelektrolyten entwickelt.

In Tabelle 7.1 sind die drei Systeme und die Messmethoden, mit denen sie analysiert wurden, aufgezählt.

Tabelle 7.1: Untersuchte Systeme und verwendete Messmethoden.

System	Messmethode
H ₃ PO ₄	TGA
	IR
	Raman
ABPBI · H ₃ PO ₄	TGA
	Impedanz
	IR Raman
ABPBI · H ₃ PO ₄ im Betrieb	Impedanz
	Raman

In Kapitel 5 wurde die Zusammensetzung der Säure in den drei Probensystemen untersucht, in Kapitel 6 die Wechselwirkung zwischen Säure und Polymer. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse aus den beiden Kapiteln einander gegenübergestellt und besprochen. Dabei wird zuerst der Einfluss der Wechselwirkung zwischen Säure und Polymer auf die Zusammensetzung der

Phosphorsäure diskutiert und anschließend auf die Entwicklung der *in situ* Raman-Spektroskopie eingegangen.

7.1 Einfluss der Wechselwirkung zwischen Säure und Polymer auf die Zusammensetzung der Phosphorsäure

Die Wechselwirkung zwischen Säure und Membran wurde sowohl mit IR- als auch mit Raman-Spektroskopie untersucht. In den IR-Spektren der trockenen Membran wurde die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Strängen der Polymerketten nachgewiesen. Mit zunehmendem Phosphorsäuregehalt in der Membran konnte die Änderung des Signals der N-H-Bindungen beobachtet werden. Die Raman-Spektren hingegen zeigten die graduelle Änderung des Polymergerüsts durch das Einbringen der Phosphorsäure. Beide Methoden ergänzen sich somit bei der Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Säure und Polymer. Beide Methoden zeigten die Protonierung des Imidazolrings durch die Säure. Außerdem wurde sowohl mit IR- als auch mit Raman-Spektroskopie die graduell steigende Präsenz von freier Phosphorsäure in der Membran nachgewiesen. In der dotierten Membran existieren zwei Arten von Phosphorsäuremolekülen: gebundene Moleküle, die eine Säure-Base-Verbindung mit dem Polymer eingehen, und sogenannte „ungebundene“ Moleküle, die über Wasserstoffbrückenbindungen an andere Phosphorsäuremoleküle gebunden sind.

Dies zeigt sich auch in den physikochemischen Untersuchungen. Unabhängig von der Messmethode, mit der dotierte Membranen charakterisiert wurden (siehe Tabelle 7.1), wurde festgestellt, dass sich die Messwerte bei hohen Dotierungsgraden nicht mehr signifikant verändern. Daraus wird geschlossen, dass bei diesen Dotierungsgraden freie Phosphorsäuremoleküle in der Membran vorhanden sind. Es kann daher zwischen gebundenen und ungebundenen Phosphorsäuremolekülen unterschieden werden, die unterschiedliche Eigenschaften besitzen. In Tabelle 7.2 sind die Dotierungsgrade zusammengefasst, bei denen mit unterschiedlichen Messmethoden ungebundene Phosphorsäure in der Membran festgestellt wurden.

Tabelle 7.2: Dotierungsgrad bei dem es zum Nachweis freier Phosphorsäure in der Membran kommt.

System	Messmethode	Dotierungsgrad in Gew.-%
ABPBI · H ₃ PO ₄	TGA	200
	Impedanz	270
	IR	258
	Raman	280

Je nach Messmethode wurden unterschiedliche Dotierungsgrade bestimmt, bei denen es zum Nachweis freier Phosphorsäure kommt. Dies hat zwei Ursachen. Zum einen wurden die Dotierungsgrade nicht kontinuierlich ausgemessen. Die Membran, bei der im Raman-Spektrum keine Bande der freien Phosphorsäure gesehen wurde, und die Membran, bei der die Bande erstmals zu sehen ist, unterscheiden sich im Dotierungsgrad um 100 Gew.-%. Möglicherweise entsteht diese Bande also schon bei niedrigeren Dotierungsgraden. Dies wurde nicht überprüft, da der Schwerpunkt des Interesses bei den Raman-Messungen auf der graduellen Änderung der Spektren aufgrund von Wechselwirkungen zwischen Polymer und Säure lag. Zum anderen ist die

Bestimmung des Phosphorsäuregehalts in der Membran über das Gewicht ein fehlerbehafteter Prozess (siehe dazu auch Anhang A.1). Aus den Messungen kann jedoch geschlossen werden, dass ab einem Dotierungsgrad von ca. 200 Gew.-% ungebundene Phosphorsäuremoleküle in der Membran vorhanden sind.

Da die genaue Struktur des in dieser Arbeit verwendeten Polybenzimidazols nicht bekannt ist, ist es schwierig zu berechnen, wie viele Moleküle Phosphorsäure pro Wiederholeinheit in der Membran enthalten sind wenn es zum Nachweis ungebundener Säuremoleküle kommt. Nach Angaben der FuMA-Tech GmbH, die die Membranen zur Verfügung gestellt hat, beträgt die molare Masse des Polymers ca. 200 g mol^{-1} . Mit dieser Information kann die Anzahl an Molekülen pro Wiederholeinheit nach folgender Formel abgeschätzt werden:

$$\begin{aligned} \text{Moleküle/Wiederholeinheit} &= \text{H}_3\text{PO}_4/\text{Wiederholeinheit} + \text{H}_2\text{O}/\text{Wiederholeinheit} \\ &= \frac{\frac{\text{Anteil}_{\text{H}_3\text{PO}_4} \cdot m_{\text{Säure}}}{98 \text{ g mol}^{-1}}}{\frac{m_{\text{trocken}}}{200 \text{ g mol}^{-1}}} + \frac{\frac{\text{Anteil}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot m_{\text{Säure}}}{18 \text{ g mol}^{-1}}}{\frac{m_{\text{trocken}}}{200 \text{ g mol}^{-1}}} \quad (7.1) \end{aligned}$$

Dabei steht $\text{Anteil}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ für den Anteil an H_3PO_4 -Molekülen im Dotierungsbad und $\text{Anteil}_{\text{H}_2\text{O}}$ für den Anteil an H_2O -Molekülen im Dotierungsbad. Die molare Masse von ABPBI beträgt 200 g mol^{-1} , die von H_3PO_4 98 g mol^{-1} und die von H_2O 18 g mol^{-1} . Eine Membran mit einem Dotierungsgrad von 200 Gew.-%, die in 85 %-iger Phosphorsäure dotiert wurde, enthält laut Gleichung 7.1 ca. 3,5 Moleküle H_3PO_4 pro Wiederholeinheit. Die molekulare Struktur von ABPBI weist nur einen Imidazolring auf, so dass pro Wiederholeinheit nur ein Molekül eine Säure-Base-Verbindung mit dem Polymer eingehen kann. Das zweite Phosphorsäuremolekül, das in die Membran eingebracht wird, würde somit schon als „ungebunden“ gelten. Da jedoch weder die genaue Struktur der Wiederholeinheit noch die Vernetzungsart des verwendeten Polymers bekannt sind, kann nicht abgeschätzt werden, wie viele Säure-Moleküle mit einer Wiederholeinheit des Polymers Bindungen eingehen können. Dams [145] schließt aus den Messungen in seiner Diplomarbeit, die an dem gleichen ABPBI-Material durchgeführt wurden, dass das erste Phosphorsäuremolekül eine Säure-Base-Verbindung mit dem Imidazol eingeht und drei weitere Moleküle über Wasserstoffbrückenbindungen an das Polymer gebunden sind. Ab 4 Molekülen pro Wiederholeinheit wären die Säuremoleküle über Wasserstoffbrückenbindungen an andere Säuremoleküle gebunden [145]. Dies bestätigt die Aussage, dass ab 3,5 Molekülen Säure pro Wiederholeinheit ABPBI ungebundene Phosphorsäuremoleküle in der Membran vorhanden ist.

Im Folgenden soll diskutiert werden, welchen Einfluss die Wechselwirkung zwischen Säure und Polymer und vor allem die Anwesenheit von unterschiedlich gebundenen Phosphorsäuremolekülen auf die Zusammensetzung der Säure in der Membran bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen hat.

Dazu muss zuerst das Verhalten der reinen Säure mit dem Verhalten der Säure in der Membran verglichen werden. In Kapitel 5.1.1 wurde die Zusammensetzung der reinen Säure bei unterschiedlichen Konzentrationen gemessen, in Kapitel 5.1.2 die Zusammensetzung der Säure in der Membran in Abhängigkeit der Konzentration des Dotierungsbades. Die Dehydratisierung der reinen Säure setzt kinetisch bedingt abhängig von der Ausgangskonzentration bei Temperaturen zwischen 70°C und 120°C ein. Bei Betriebstemperaturen von 160°C , wie sie in der HT-PEFC vorzufinden sind, hat die Zusammensetzung der Phosphorsäure unabhängig von der Ausgangskonzentration über 72 Gew.-% P_2O_5 erreicht, es findet also Kondensation der Orthophosphorsäure statt. Die Wechselwirkung zwischen Säure und Membran beeinflusst jedoch das thermische Verhalten der Säure in der Membran. Da die Säure durch Wasserstoffbrückenbindungen an das Polymer gebunden ist, müssen diese Bindungen gelöst werden,

bevor die Orthophosphorsäure kondensieren kann. Des Weiteren ist die Dehydratisierung der Säure durch die Polymerstruktur sterisch gehemmt. Dies erklärt, warum die Dehydratisierung der Säure in der Membran in Abhängigkeit der Ausgangskonzentration des Dotierungsbads zwischen 165 und 115 °C einsetzt, und damit erst bei deutlich höheren Temperaturen als in der reinen Phosphorsäure. Der Grad der Dehydratisierung ist dabei abhängig von der Konzentration des Dotierungsbads, aber es findet unabhängig von der Konzentration fast immer Dehydratisierung bei 160 °C statt (außer bei sehr niedrigen Dotierungsgraden). Auffällig ist, dass die Schnittstellentemperatur der reinen Säure mit steigender Konzentration steigt, die Start- und Endtemperaturen des Plateaus im thermischen Signal der dotierten Membranen hingegen mit steigender Konzentration des Dotierungsbads sinken. In Kapitel 5.1.1 wurde argumentiert, dass das freie Wasser in der reinen Säure mit steigender Konzentration wegen des höheren Diffusionskoeffizienten länger braucht, um an die Oberfläche zu diffundieren, wo es verdampfen kann. Dieser Effekt kann in der dotierten Membran vernachlässigt werden, da die zur Verfügung stehende Oberfläche 13-mal größer ist als die der Säure. Die Diffusion der Wassermoleküle ist somit nicht geschwindigkeitsbestimmend und die Temperatur des Plateaus wird durch die Menge an Wassermolekülen beeinflusst: da bei der Dotierung mit hohen Säurekonzentrationen weniger Wassermoleküle in der Membran vorhanden sind als bei der Dotierung mit niedrigen Konzentrationen (siehe Abbildung 7.1b), können sie insgesamt schneller verdampft werden. Die reine Säure und die dotierte Membran zeigen nicht nur unterschiedliche Schnittstellentemperaturen, sondern auch unterschiedliche Gesamtverluste. Die Verluste, die in diesen beiden Messreihen gemessen wurden, sind einander in Abbildung 7.1 gegenübergestellt.

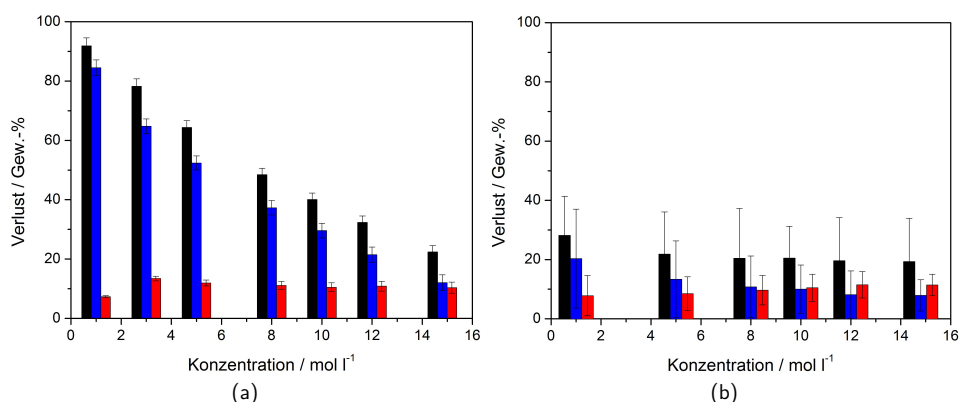


Abbildung 7.1: a) Massenverluste im thermogravimetrischen Signal von unterschiedlich hoch konzentrierten Phosphorsäurelösungen. b) Massenverluste im thermogravimetrischen Signal von dotierten Membranen in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration des Dotierungsbads. Der Gewichtsverlust bezieht sich nur auf die Dotierungsmasse in der Membran.

Die Messungen der konzentrierten Säure zeigen einen Gesamtgewichtsverlust von 92 - 22 Gew.-% mit steigender Konzentration. Die thermischen Signale der dotierten Membranen hingegen zeigen einen Gewichtsverlust von nur 28 - 19 Gew.-% der Dotierungsmasse mit steigender Konzentration des Dotierungsbades. Für beide Systeme sinkt der Gesamtverlust mit steigender Konzentration, da dieser größtenteils durch den Verlust von freiem respektive schwach gebundenem Wasser beeinflusst wird. Allerdings verlieren die dotierten Membranen insgesamt weniger an Gewicht (der Dotierungsmasse) als die Säure. Der Verlust durch Kondensationswasser ist für beide

Systeme ungefähr gleich bei 7 - 12 Gew.-%. Der Verlust an schwach gebundenem Wasser beträgt jedoch 20 - 8 Gew.-% für die dotierte Membran, während die Säure insgesamt 85 - 12 Gew.-% durch den Verlust von freiem Wasser verliert. Die einzelnen Verluste sind in Tabelle 7.3 aufgelistet.

Tabelle 7.3: Verluste für reine Säure mit unterschiedlichen Konzentrationen und dotierte Membranen mit unterschiedlicher Konzentration des Dotierungsbades. Die Konzentrationen reichten von 1 bis 14,8 mol l⁻¹.

Verlust	reine Säure in Gew.-%	dotierte Membran in Gew.-% der Dotierungsmasse
Gesamtverlust	92 - 22	28 - 19
Verlust durch freies/ schwach gebundenes Wasser	85 - 12	20 - 8
Verlust durch Kondensationswasser	7 - 13	8 - 12

Der niedrigere Gesamtverlust der dotierten Membranen im Vergleich zur reinen Säure wird auf den niedrigeren Verlust durch Verdampfen von schwach gebundenem Wasser zurückgeführt. Es ist prozentual weniger schwach gebundenes Wasser in der Membran vorhanden als in der Dotierungslösung. Daraus lässt sich schließen, dass bis ca. 12 mol l⁻¹ verhältnismäßig weniger Wasser in die Membran eindringt, als im Dotierungsbad vorhanden ist. Die Konzentration der Säure in der Membran ist demnach höher als im Dotierungsbad. Der Verlust im Fall 85 %-iger (14,8-molarer) Phosphorsäure ist für beide Systeme im Rahmen des Fehlers gleich. Erst bei der Dotierung mit 85 %-iger Säure entspricht die Zusammensetzung der Säure in der Membran also der Zusammensetzung in der Dotierungslösung.

Während die Säureproben nach 1 h bei 200 °C unabhängig von ihrer Ausgangskonzentration die gleiche Endkonzentration erreicht haben (vergleiche Abbildung 5.6b), ist die Zusammensetzung der Säure in der Membran bei gleichen Bedingungen abhängig von der Konzentration des Dotierungsbades (siehe Abbildung 5.12). Dies lässt sich durch die Wechselwirkung zwischen Membran und Säure erklären, die zu einem unterschiedlichen Verhalten der gebundenen Säuremoleküle im Vergleich zu den ungebundenen Säuremolekülen führt. Das thermische Verhalten der Membran wird demnach stark durch die Säure beeinflusst, ist jedoch aufgrund der Wechselwirkung zwischen Säure und Polymer nicht identisch zum thermischen Verhalten der reinen Säure und zeigt auch bei hohen Temperaturen und niedrigen Wasserdampfpartialdrücken nach kurzen Zeiten noch eine Abhängigkeit von der Konzentration der Säure.

Um den Einfluss des Säuregehalts in der Membran auf die Eigenschaften des Elektrolyten zu untersuchen, wurden Membranen mit unterschiedlichen Mengen an 85 %-iger Phosphorsäure dotiert. In Kapitel 5.1.2 wurden die thermogravimetrischen Signale von unterschiedlich hoch dotierten Membranen bei einem Wasserdampfpartialdruck von $p_{H_2O} \approx 0,1$ mbar miteinander verglichen. Die Dotierungsgrade reichten von 45 bis 356 Gew.-%, es konnte jedoch nach einstündigem Ausheizen bei 200 °C kein direkter Einfluss der Dotierung auf die Zusammensetzung der Säure festgestellt werden.

In Kapitel 5.2 wurde daraufhin die protonische Leitfähigkeit von unterschiedlich dotierten Membranen (92 - 512 Gew.-%) bei $p_{H_2O} < 60$ mbar gemessen. Es wurde beobachtet, dass höhere Dotierungsgrade zu höheren Leitfähigkeitswerten führen. Außerdem wurde beobachtet, dass die Leitfähigkeit unter diesen Bedingungen bei Temperaturen über 120 °C bei fast allen Messungen ein Maximum aufweist. Allerdings konnte kein direkter Einfluss der Dotierung auf die Temperatur der maximalen Leitfähigkeit festgestellt werden. Die Untersuchung der protoni-

schen Leitfähigkeit bestätigt demnach die Schlussfolgerung aus den TG-Messungen, dass der Phosphorsäuregehalt in der Membran einen weniger großen Einfluss auf die Zusammensetzung der Phosphorsäure zeigt, und damit einen weniger großen Einfluss auf die Kondensation der Säure hat als die Konzentration der Säure in der Membran. Da der Wasserdampfpartialdruck während der Leitfähigkeitsmessung sehr viel höher war als während der TG-Messungen, kann die Zusammensetzung der Säure während der beiden Messungen nicht quantitativ verglichen werden.

Dies bedeutet jedoch nicht, dass der Dotierungsgrad der Membran die Zusammensetzung der Säure in der Membran in keiner Weise beeinflusst. So wurde in Kapitel 5.1.2 gezeigt, dass die Länge des Plateaus im thermogravimetrischen Signal der dotierten Membran, die als Maß für die Energie gilt, die benötigt wird, um die Bindungen zwischen Säure und Polymer zu lösen (und damit auch als Maß für die Anzahl an Phosphorsäuremolekülen in der Membran) mit steigendem Dotierungsgrad sinkt. Außerdem wurde in Kapitel 5.2 beschrieben, dass mit steigendem Dotierungsgrad die Rückmessung der Leitfähigkeitskurven bei $p_{H_2O} < 60$ mbar sich immer mehr der Hinkurve annähert, die Kondensation der Säure bei hohen Dotierungsgraden also eine höhere Reversibilität zeigt als bei niedrigen Dotierungsgraden. Diese beiden Ergebnisse zeigen, dass die Kondensation der Phosphorsäure mit steigendem Dotierungsgrad leichter und schneller vonstatten geht. Dies liegt an der Anzahl an freien, ungebundenen Phosphorsäuremolekülen in der Membran, die mit steigendem Dotierungsgrad höher wird. Diese Moleküle müssen nicht erst von der Membran gelöst werden um zu kondensieren oder wieder zu hydratisieren und führen somit zu einer schnelleren Kondensation und einer leichteren Reversibilität der Kondensation. Erneut zeigen ungebundene und gebundene Phosphorsäuremoleküle unterschiedliche Eigenschaften in der Membran.

Die protonische Leitfähigkeit der dotierten Membran wurde also sowohl *ex situ* als auch *in situ* unter verschiedenen Bedingungen in Abhängigkeit der Zeit gemessen. In Tabelle 7.4 werden die Messbedingungen für die unterschiedlichen Messungen aufgelistet, die in Abbildung 7.2 dargestellt sind.

Tabelle 7.4: Messbedingungen der unterschiedlichen Leitfähigkeitsmessungen.

Messung	Umgebung	Dotierungsgrad in Gew.-%	Temperatur in °C	p_{H_2O} in mbar	Richtung
i	<i>ex situ</i>	230	160	6	<i>in-plane</i>
ii	<i>in situ</i>	400	160	3	<i>through-plane</i>
iii	<i>in situ</i>	400	160	0,1	<i>through-plane</i>

Die drei Messungen zeigen das gleiche Verhalten: ein erstes, starkes Abfallen der Leitfähigkeit in der ersten halben Stunde, gefolgt von einer weit weniger steilen, stetigen Abnahme während der restlichen Zeit. Die erste Abnahme wird analog zu den TG-Messungen dem Verlust von schwach gebundenem Wasser zugeschrieben, die zweite Abnahme dem Verlust durch Wasser, das durch Kondensation der Orthophosphorsäure entsteht. Die *ex situ* Leitfähigkeitsmessung bei 6 mbar zeigt die höchste protonische Leitfähigkeit der drei Proben, obwohl sie einen niedrigeren Dotierungsgrad aufweist. Dafür gibt es zwei mögliche Gründe: zum einen ist der Wasserdampfpartialdruck bei dieser Messung am höchsten. Allerdings ist der Wasserdampfpartialdruck auch bei den beiden *in situ* Messungen unterschiedlich und trotzdem zeigen diese eine geringere Differenz zueinander. Zum anderen ist die *ex situ* Messung *in-plane* aufgenommen worden, im Gegensatz zu den Messungen im Zellbetrieb. Die Leitfähigkeit der Membran ist also in dieser Richtung höher als in *through-plane* Richtung. Es sollte jedoch bedacht werden, dass keine

dieser Messungen in einem stationären Zustand aufgenommen wurde.

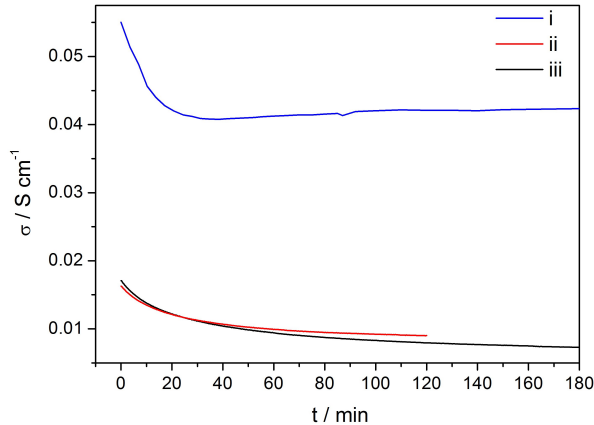


Abbildung 7.2: Leitfähigkeit der dotierten Membran bei verschiedenen Messbedingungen (siehe Tabelle 7.4).

Die *ex situ* gemessenen Leitfähigkeiten sollten demnach nur als Richtwert für die Leitfähigkeit der Membran im Betrieb angesehen werden und nicht als absoluter Wert der protonischen Leitfähigkeit des dotierten Polymeres. Sie können jedoch herangezogen werden, um zu zeigen, wie die Präsenz von ungebundenen Phosphorsäuremolekülen die Eigenschaften des Elektrolyten und damit auch die Leistung der Brennstoffzelle beeinflusst.

Die TG-Messungen an dotierten Membranen in Kapitel 5.1.2 wurden unter Stickstoffatmosphäre mit einem Taupunkt $T_D = -50^\circ\text{C}$ aufgenommen. Bei 160°C weisen alle Membranen, die mit 85 %-iger Säure dotiert wurden, in der TG eine Zusammensetzung von mehr als 70 Gew.-% P_2O_5 auf, die Orthophosphorsäure kondensiert. Die Bedingungen der TG-Messung wurden *in situ* nachgestellt, indem bei 160°C im Betrieb Leitfähigkeitsmessungen unter N_2/N_2 -Fluss (Taupunkt $T_D \approx -50^\circ\text{C}$) durchgeführt wurden. Dabei wurde ein deutlicher Anstieg des Widerstands beobachtet. Sowohl in der TG als auch in der Zelle befindet sich die Membran während der Messung allerdings nicht in einem stationären Zustand. Jedoch zeigen beide Messungen, dass sich unter den oben genannten Bedingungen Pyrophosphorsäure in der Membran bildet. Auch die *ex situ* Leitfähigkeitsmessungen an dotiertem ABPBI haben gezeigt, dass die Präsenz von gebundenen und ungebundenen Phosphorsäuremolekülen die Dehydratisierung der Orthophosphorsäure in der Membran beeinflusst. In Tabelle 7.5 sind die mit unterschiedlichen Methoden bestimmten Starttemperaturen für die Kondensation der Orthophosphorsäure bei verschiedenen Betriebsbedingungen aufgelistet.

Unabhängig vom untersuchten System und der angewendeten Methode ist eine Dehydratisierung der Phosphorsäure bei 160°C , der Betriebstemperatur der HT-PEFC, zu sehen. Die Messungen wurden bei unterschiedlichen, niedrigen Wasserdampfpartialdrücken aufgenommen. Im Brennstoffzellenbetrieb bei Strom wird jedoch durch die Sauerstoffreduktionsreaktion an der Kathode Wasser produziert. Dieses wird von der hygroskopischen Phosphorsäure aufgenommen, so dass der Elektrolyt intern hydratisiert wird. Dies steht im Gegensatz zu Nafion-Membranen in PEMFCs, die bei Temperaturen über 100°C und Normaldruck trotz Wasserproduktion an der Kathode extern befeuchtet werden müssen, da die MEAs sonst austrocknen. Die Säure-Polybenzimidazol-Elektrolyten müssen zwar auch hydratisiert werden, die Hygroskopie der Säure in Kombination mit der Sauerstoffreduktionsreaktion macht eine externe Hydratisierung jedoch

überflüssig.

Tabelle 7.5: Hinweise auf Dehydratisierung der Phosphorsäure.

System	Messmethode	Temperatur in °C	p _{H₂O} in mbar	Abhängig von
H ₃ PO ₄	TGA	70 - 120	0,1	steigender Konzentration
ABPBI · H ₃ PO ₄	TGA	165 - 115	0,1	steigender Konzentration des Dotierungsbads
		160 - 115	0,1	steigendem Dotierungsgrad
	Impedanz	130 - 160	< 60	-
ABPBI · H ₃ PO ₄ im Betrieb	Impedanz	160	0,1 - 3	Betriebsbedingungen

Sowohl anhand von *ex situ* als auch *in situ* Impedanzmessungen wurde gezeigt, dass die Dehydratisierung der Phosphorsäure ein reversibler Prozess ist. Das Produktwasser in der MEA führt also zu einer Hydratisierung der Phosphorsäure, die der kontinuierlichen Kondensation bei 160 °C entgegenwirkt.

Unabhängig von der Untersuchungsmethode wurde die Präsenz gebundener und ungebundener Phosphorsäuremoleküle in der Membran festgestellt. Dies beeinflusst die Zusammensetzung der Säure und dadurch auch die Wechselwirkung zwischen Säure und Polymer. Auch die Kondensation der Orthophosphorsäure bei den untersuchten Umgebungsbedingungen wird anhand mehrerer Methoden nachgewiesen. Die unterschiedlichen Ergebnisse ergänzen sich somit. Daraus kann eine Empfehlung für die optimale Membran-Dotierung abgeleitet werden: Die thermogravimetrischen Analysen zeigen, dass die Konzentration der Säure in der Membran bis 12 mol l⁻¹ höher ist als in der Dotierungslösung. Um eine bekannte Zusammensetzung der Säure in der Membran zu erhalten, ist es demnach von Vorteil, die Membranen in 85 %-iger (14,8-molarer) Säure zu dotieren. Die TG-Messungen zeigen weiterhin, dass es bei einem höheren Gehalt an freier Phosphorsäure in der Membran früher zu Dehydratisierung kommt. Allerdings zeigen die Impedanzmessungen, dass die Leitfähigkeit von hoch dotierten Membranen auch bei Dehydratisierung höher ist als die von niedrig dotierten Membranen. Des Weiteren fördert die Präsenz freier Phosphorsäuremoleküle die Reversibilität der Dehydratisierung. Die Membranen sollten also beim Einsatz als Elektrolyt in der Brennstoffzelle so hoch dotiert werden, dass freie Phosphorsäuremoleküle in ihnen enthalten sind. Im Fall des hier verwendeten Polymers sollten bei einer Dotierung in 85 %-iger Phosphorsäure mindestens 200 - 250 Gew.-% Säure in der Membran enthalten sein.

7.2 Entwicklung einer neuen Charakterisierungsmethode

Die Analysemethode der Raman-Spektroskopie, die *ex situ* in Kapitel 6.1.2 gute Ergebnisse zur Strukturauflösung des Elektrolyten geliefert hat, wurde zum ersten Mal *in situ* in der laufenden Zelle angewendet. Eine spezielle Messzelle wurde aufgebaut, die sowohl den Anforderungen der Raman-Spektroskopie als auch denen des Brennstoffzellenbetriebs gerecht wird. Zusätzlich wurde von einem Kooperationspartner ein für die Untersuchung im Brennstoffzellenbetrieb geeigneter Raman-Aufbau entwickelt.

Mit diesem Aufbau und der Messzelle ist es möglich, Raman-Spektren an der dotierten Membran im Zellbetrieb aufzunehmen. Die Wellenlänge des gewählten Lasers regt jedoch die Fluoreszenz des Polymers an. Diese verursacht eine sehr hohe Untergrundemission, die die Auswertung der Raman-Spektren erheblich erschwert. Die hohen Temperaturen und die Kompression des Elektrolyten beim Zellzusammenbau können zusätzlich zu einer Verschiebung oder Veränderung der Raman-Banden führen. Da noch nicht alle Raman-Banden eindeutig zugeordnet werden konnten, liefert diese Messmethode bisher nur begrenzt Informationen. Die hier vorgestellte Methode der Bestimmung der Intensitätssteigerung um den Einfluss der Lastwechsel auf den Elektrolyten zu beobachten beinhaltet zudem eine hohe Fehlerquote, da die Gesamtintensität der Banden bei Strombetrieb steigt. Um die *in situ* Raman-Spektroskopie sinnvoll an Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen anwenden zu können, sollten folgende Verbesserungen durchgeführt werden:

1. Die Wahl eines geeigneten Lasers mit einer höheren Wellenzahl führt zu einer Reduzierung der Fluoreszenz des Polymers. Dadurch wäre die aufwendige Untergrundkorrektur nicht mehr nötig, und die Bestimmung der Lage, Anzahl und Intensität der Banden im Spektrum wäre einfacher.
2. Eine Untersuchung des Einflusses von Temperatur und Druck auf die Membran-Banden, so wie des Einflusses der Temperatur auf die Säure-Banden würde zu einer eindeutigen Zuordnung der Raman-Signale führen.
3. Der Raman-Aufbau muss angepasst werden um den Wellenzahlbereich über 2000 cm^{-1} zu beobachten. Dort befinden sich die O-H-Banden von Wasser, die Hinweise auf die lokalen Vorgänge im Elektrolyten geben könnten und so bei der Zuordnung der Signale der Phosphorsäure helfen würden.

Eine Berücksichtigung dieser Verbesserungsvorschläge würde zu definierten Spektren führen, und zu einer einfachen und eindeutigen Zuordnung der Raman-Banden. Damit wird es möglich, die Zusammensetzung der Säure anhand der Bandenposition und -form und nicht nur aufgrund ihrer Intensitätssteigerung zu untersuchen. So können die Veränderungen im Elektrolyten in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen lokal an verschiedenen Punkten der MEA gemessen werden.

8 Zusammenfassung

In Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen werden mit Phosphorsäure dotierte Polymermembranen als Elektrolyt eingesetzt. Diese besitzen gegenüber den herkömmlichen, sulfonbasierten Polymerelektrolyten den Vorteil, dass sie nicht kontinuierlich von außen befeuchtet werden müssen und die Zelle daher bei höheren Temperaturen betrieben werden kann. Die Phosphorsäure tritt in Wechselwirkung mit dem Polymer und beeinflusst dadurch die Eigenschaften der Membran. Die Zusammensetzung der Phosphorsäure ist jedoch abhängig von der Temperatur und vom Wasserdampfpartialdruck. Das Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung des Einflusses der Wechselwirkung zwischen Polymer und Säure sowie der Zusammensetzung der Säure auf die Eigenschaften des Polymer-Säure-Systems.

Zu diesem Zweck wurden unterschiedliche physikochemische Analysemethoden auf drei verschiedene Probensysteme angewendet: i) die reine Säure, ii) die Säure in Wechselwirkung mit der Membran und iii) die Säure in Wechselwirkung mit der Membran im Brennstoffzellenbetrieb. Die Zusammensetzung der Phosphorsäure bei unterschiedlichen Umgebungsbedingungen wurde thermogravimetrisch untersucht. Dabei wurde sowohl die reine Säure als auch das System Säure-Polymer erforscht. Leitfähigkeitsmessungen mittels Impedanzspektroskopie ermöglichten die Untersuchung des Einflusses der Umgebungsbedingungen so wie der Zusammensetzung der Säure auf die protonische Leitfähigkeit der dotierten Membran. Der Ohmsche Widerstand des Elektrolyten wurde anschließend in Abhängigkeit der Betriebsbedingungen mittels zeitabhängiger *in situ* Impedanzspektroskopie gemessen. Die Wechselwirkung zwischen Säure und Membran wurde mittels Vibrationsspektroskopie untersucht. Dies ermöglichte die Beobachtung der graduellen Veränderung der Bindungen im Polymer durch das Einbringen von Säure. Eine neue Charakterisierungsmethode wurde entwickelt, die es ermöglicht, *in situ* Raman-Spektren des Elektrolyten im Zellbetrieb aufzunehmen und so die Bindungsverhältnisse im Elektrolyten unter dynamischen Betriebsbedingungen zu untersuchen.

Die Anwendung der oben genannten Methoden auf das Polymer-Säure-System führte zu folgenden Erkenntnissen:

- Es existieren zwei verschiedene Arten an Phosphorsäuremolekülen in der Membran, gebundene und „ungebundene“ Moleküle, die die Eigenschaften des Elektrolyten auf unterschiedliche Art beeinflussen. Das Einbringen von Phosphorsäure in die Membran führt zu einer Protonierung des Imidazolrings und zu einer Lösung der selbstassoziierten N-H-Bindungen zwischen den Polymerketten und damit zu einer Quellung der Membran. Es bilden sich Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Säuremolekülen und den N-H-Gruppen des Polymers. Die weitere Aufnahme von Phosphorsäure führt ab ca. 200 Gew.-% zur Präsenz von ungebundenen Phosphorsäuremolekülen in der Membran. Diese zeigen andere Eigenschaften und einen unterschiedlichen Einfluss auf den Elektrolyten.
- Die Wechselwirkung zwischen Säure und Polymer beeinflusst das Verhalten der Säure in der Membran. Da die Säure durch Wasserstoffbrückenbindungen an das Polymer gebunden ist, müssen diese Bindungen gelöst werden, bevor die Orthophosphorsäure kondensieren kann. Dadurch entsteht im thermogravimetrischen Signal der dotierten Membran ein Plateau, das bei gleichen Bedingungen nicht im thermogravimetrischen Signal der Säure vorhanden ist. Des Weiteren ist die Dehydratisierung der Säure durch die Polymerstruktur sterisch gehemmt. Daher startet die Kondensation der Orthophosphorsäure in der Membran bei höheren Temperaturen als in der reinen Säure. Die Konzentration der Säure

in der Membran hat dabei einen größeren Einfluss auf die Zusammensetzung der Säure als der Säuregehalt der Membran. Allerdings führt ein höherer Dotierungsgrad zu einer schnelleren De-/Rehydratisierung der Säure in der Membran.

- Die Dehydratisierung der Phosphorsäure zeigt einen Einfluss auf die protonische Leitfähigkeit des Elektrolyten. Diese wird durch die Säuremenge, die Umgebungsbedingungen und die Messrichtung beeinflusst. Auch im Brennstoffzellenbetrieb ist der Einfluss der Dehydratisierung auf die Leitfähigkeit bemerkbar. Bei 160 °C und niedrigem Wasserdampfpartialdruck steigt der Ohmsche Widerstand der Zelle. Die Wasserproduktion an der Kathode und das Crossover von Wasserstoff und Luft verhindern eine komplette Dehydratisierung der Phosphorsäure im Zellbetrieb. Der Dehydratisierungsprozess der Phosphorsäure ist jedoch reversibel, wenn der Wasserdampfpartialdruck in der Zelle ansteigt. In der HT-PEFC ist eine externe Wasserzufuhr an den Elektrolyten überflüssig, da dieser sich durch die Kombination aus Sauerstoffreduktionsreaktion und hygroskopischer Säure eigenständig im Betrieb hydratisiert.
- Die *in situ* Raman-Spektroskopie wurde als neue Charakterisierungsmethode für den Elektrolyten im Brennstoffzellenbetrieb entwickelt. Erste Ergebnisse der Methode konnten vorgestellt werden. Es ist ein deutlicher Einfluss des Stroms auf die Intensität der Raman-Banden erkennbar. Durch die Hydratisierung des Elektrolyten im Strombetrieb ändern sich die Bindungszustände in der Membran und damit auch die Raman-Banden. Lokale Störungen der Elektrolyt-Eigenschaften durch das Laserlicht konnten jedoch nicht ausgeschlossen werden. Die Optimierung dieser neuen Methode könnte jedoch zu einer lokalen, zeitabhängigen Beobachtung des Dehydratisierungsprozesses der Phosphorsäure im Brennstoffzellenbetrieb führen.

Literaturverzeichnis

- [1] Schönbein, C.: On the voltaic polarization of certain solid and fluid substances. In: *The Philosophical Magazine and Journal* 14 (1839), S. 43–45
- [2] Grove, W.: On voltaic series and the combination of gases by platinum. In: *The Philosophical Magazine and Journal* 14 (1839), S. 127–130
- [3] Grimwood, J., Hacker, C. , Vorzimmer, P.: Project Gemini. Technology and Operation / NASA. 1969. – Forschungsbericht
- [4] *Uboot der Klasse 212 A*. Deutsche Marine. http://www.marine.de/portal/a/marine/!ut/p/c4/04_SB8K8xLLM9MSSzPy8xBz9CP3I5EyrpHK93MQivfLEtLTUvNI8vdKk_PySVD0jQ6NE_YJsR0UAw02hQQ!!/. – Abgerufen am 05.08.2013.
- [5] Kundu, A., Jang, J., Gil, J., Jung, C., Lee, H., Kim, S., Ku, B. , Oh, Y.: Micro-fuel cells - Current development and applications. In: *Journal of Power Sources* 170 (2007), S. 67–78
- [6] *FCX Clarity*. Honda. <http://automobiles.honda.com/fcx-clarity/>. – Abgerufen am 05.08.2013.
- [7] Eberle, U. , Helmholtz, R. von: Sustainable transportation based on electric vehicle concepts: A brief overview. In: *Energy and Environmental Science* 3 (2010), S. 689–699
- [8] Brodrick, C., Lipman, T., Farshchi, M., Lutsey, N., Dwyer, H., Sperling, D., Gouse III, S., Harris, D. , King Jr, F.: Evaluation of fuel cell auxiliary power units for heavy-duty diesel trucks. In: *Transportation Research Part D* 7 (2002), S. 303–315
- [9] Renouard-Vallet, G., Saballus, M., Schmithals, G., Schirmer, J., Kallo, J. , Friedrich, A.: Improving the environmental impact of civil aircraft by fuel cell technology: concepts and technological progress. In: *Energy and Environmental Science* 3 (2010), S. 1458–1468
- [10] George, R.: Status of tubular SOFC field unit demonstrations. In: *Journal of Power Sources* 86 (2000), S. 134–139
- [11] *Toshiba DMFC*. <http://www3.toshiba.co.jp/ddc/eng/dmfc/>. – Abgerufen am 06.09.2013
- [12] Asensio, J., Sanchez, E. , Gomez-Romero, P.: Proton-conducting membranes based on benzimidazole polymers for high-temperature PEM fuel cells. A chemical quest. In: *Chemical Society Reviews* 39 (2010), S. 3210–3239
- [13] Zhang, J., Xie, Z., Zhang, J., Tang, Y., Song, C., Navessin, T., Shi, Z., Song, D., Wang, H., Wilkinson, D., Liu, Z. , Holdcroft, S.: High temperature PEM fuel cells. In: *Journal of Power Sources* 160 (2006), S. 872–891
- [14] Li, Q., He, R., Gao, J., Jensen, J. , Bjerrum, N.: The CO poisoning effect in PEMFCs operational at temperatures up to 200 °C. In: *Journal of the Electrochemical Society* 150 (2003), S. A1599–A1605

- [15] Pasupathi, S., Ulleberg, O., Bujlo, P., Scholta, J.: Validation of a HT-PEMFC stack for CHP application. In: Stolten, D. (Hrsg.), Grube, T. (Hrsg.): *Proceedings of the WHEC*, 2010
- [16] Chandan, A., Hattenberger, M., El-kharouf, A., Du, S., Dhir, A., Self, V., Pollet, B., Ingram, A., Bujalski, W.: High temperature (HT) polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) - A review. In: *Journal of Power Sources* 231 (2013), S. 264–278
- [17] Korte, C.: Phosphoric acid, an electrolyte for intermediate temperature fuel cells - Temperature and composition dependence of vapor pressure and proton conductivity. In: Stolten, D. (Hrsg.), Emonts, B. (Hrsg.): *Fuel Cells Science and Engineering: Materials, Systems, Processes and Technology*. Wiley-VCH, 2012, S. 335–360
- [18] Barbir, F.: *PEM Fuel Cells*. Elsevier, 2005. – S. 88–89
- [19] Li, Q., Jensen, J., Savinell, R., Bjerrum, N.: High temperature proton exchange membranes based on polybenzimidazoles for fuel cells. In: *Progress in Polymer Science* 34 (2009), S. 449–477
- [20] Wainright, J., Wang, J., Weng, D., Savinelli, R., Litt, M.: Acid-doped polybenzimidazoles: A new polymer electrolyte. In: *Journal of the Electrochemical Society* 142 (1995), S. L121–L123
- [21] Dhar, H., Christner, L., Kush, A.: Nature of CO adsorption during H₂ oxidation in relation to modeling for CO poisoning of a fuel cell anode. In: *Journal of the Electrochemical Society* 134 (1987), S. 3021–3026
- [22] He, Q., Yang, X., Chen, W., Mukerjee, S., Koel, B., Chen, S.: Influence of phosphate anion adsorption on the kinetics of oxygen electroreduction on low index Pt(hkl) single crystals. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 12 (2010), S. 12544–12555
- [23] Gubbins, K., Walker, R.: The solubility and diffusivity of oxygen in electrolytic solutions. In: *Journal of the Electrochemical Society* 112 (1965), S. 469–471
- [24] Avasarala, B., Moore, R., Halder, P.: Surface oxidation of carbon supports due to potential cycling under PEM fuel cell conditions. In: *Electrochimica Acta* 55 (2010), S. 4765–4771
- [25] Curnick, O., Mendes, P., Pollet, B.: Enhanced durability of a Pt/C electrocatalyst derived from Nafion-stabilised colloidal platinum nanoparticles. In: *Electrochemistry Communications* 12 (2010), S. 1017–1020
- [26] Villers, D., Jacques-Bedard, X., Dodelet, J.: Fe-based catalysts for oxygen reduction in PEM fuel cells. In: *Journal of the Electrochemical Society* 151 (2004), S. A1507–1515
- [27] Hartnig, C., Schmidt, T.: On a new degradation mode for high-temperature polymer electrolyte fuel cells: How bipolar plate degradation affects cell performance. In: *Electrochimica Acta* 56 (2011), S. 4237–4242
- [28] Liu, G., Zhang, H., Hu, J., Zhai, Y., Xu, D., Shao, Z.: Studies of performance degradation of a high temperature PEMFC based on H₃PO₄-doped PBI. In: *Journal of Power Sources* 162 (2006), S. 547–552

- [29] Li, Q., Rudbeck, H., Chromik, A., Jensen, J., Pan, C., Steenberg, T., Calverley, M., Bjerrum, N. , Keres, J.: Properties, degradation and high temperature fuel cell test of different types of PBI and PBI blend materials. In: *Journal of Membrane Science* 347 (2010), S. 260–270
- [30] Chromik, A. , Schmidt, T.: Degradation studies on acid-base blends for both LT and intermediate T fuel cells. In: *Solid State Ionics* <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2013.05.017> (2013)
- [31] Maier, W.: *Phosphorsäureverteilung in Membran-Elektroden-Einheiten dynamisch betriebener Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen*. Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energie und Umwelt, Band 157, 2012
- [32] Jameson, B.: The composition of the "strong" phosphoric acids. In: *Journal of the Chemical Society* 1959 (1959), S. 752–759
- [33] Higgins, C. , Baldwin, W.: Dehydration of phosphoric acid. In: *Analytical Chemistry* 27 (1955), S. 1780–1783
- [34] Schroedter, K., Bettermann, G., Staffel, T., Wahl, F., Klein, T. , Hofmann, T.: Phosphoric acid and phosphates. In: *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH, 2000, S. 679–721
- [35] MacDonald, D. , Boyack, J.: Density, electrical conductivity and vapor pressure of concentrated phosphoric acid. In: *Journal of Chemical and Engineering Data* 14 (1969), S. 380–384
- [36] Chung, S., Bajue, S. , Greenbaum, S.: Mass transport of phosphoric acid in water: A ^1H and ^{31}P pulsed gradient spin-echo nuclear magnetic resonance study. In: *Journal of Chemical Physics* 112 (2000), S. 8515–8521
- [37] Chin, D. , Chang, H.: On the conductivity of phosphoric acid electrolyte. In: *Journal of Applied Electrochemistry* 19 (1989), S. 95–99
- [38] Wydeven, T.: Electrical conductivity of concentrated phosphoric acid from 25 to 60 °C. In: *Journal of Chemical and Engineering Data* 11 (1966), S. 174–176
- [39] Vogel, H. , Marvel, C.: Polybenzimidazoles, new thermally stable polymers. In: *Journal of Polymer Science* 50 (1961), S. 511–539
- [40] Pohl, H. , Chartoff, R.: Carriers and unpaired spins in some organic semiconductors. In: *Journal of Polymer Science Part A: General Papers* 2 (1964), S. 2787–2806
- [41] Musto, P., Karasz, F. , MacKnight, W.: Hydrogen bonding in polybenzimidazole/polyimide systems: A Fourier-transform infra-red investigation using low-molecular-weight monofunctional probes. In: *Polymer* 30 (1989), S. 1012–1021
- [42] He, R., Li, Q., Bach, A., Jensen, J. , Bjerrum, N.: Physicochemical properties of phosphoric acid doped polybenzimidazole membranes for fuel cells. In: *Journal of Membrane Science* 277 (2006), S. 38–45
- [43] Li, Q., Hjuler, H. , Bjerrum, N.: Phosphoric acid doped polybenzimidazole membranes: Physicochemical characterization and fuel cell application. In: *Journal of Applied Electrochemistry* 31 (2001), S. 773–779

- [44] Chung, T.: A critical review of polybenzimidazoles. In: *Journal of Macromolecular Science Part C* 37 (1997), S. 277–301
- [45] Li, Q., He, R., Berg, R., Hjuler, H. , Bjerrum, N.: Water uptake and acid doping of polybenzimidazoles as electrolyte membranes for fuel cells. In: *Solid State Ionics* 168 (2004), S. 177–185
- [46] Wang, J., Savinell, R., Wainright, J., Litt, M. , Yu, H.: A H₂/O₂ fuel cell using acid doped polybenzimidazole as polymer electrolyte. In: *Electrochimica Acta* 41 (1996), S. 193–197
- [47] Jones, D. , Roziere, J.: Recent advances in the functionalisation of polybenzimidazole and polyetherketone for fuel cell applications. In: *Journal of Membrane Science* 185 (2001), S. 41–58
- [48] Pu, H., Meyer, W. , Wegner, G.: Proton transport in polybenzimidazole blended with H₃PO₄ or H₂SO₄. In: *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 40 (2002), S. 663–669
- [49] Bouchet, R. , Siebert, E.: Proton conduction in acid doped polybenzimidazole. In: *Solid State Ionics* 118 (1999), S. 287–299
- [50] Glipa, X., Bonnet, B., Mula, B., Jones, D. , Roziere, J.: Investigation of the conduction properties of phosphoric and sulfuric acid doped polybenzimidazole. In: *Journal of Materials Chemistry* 9 (1999), S. 3045–3049
- [51] Litt, M., Ameri, R., Wang, Y., Savinelli, R. , Wainright, J.: Polybenzimidazoles/phosphoric acid solid polymer electrolytes: Mechanical and electrical properties. In: *Materials Research Society Symposia Proceedings* 548 (1999), S. 313–323
- [52] Li, Q., He, R., Jensen, J. , Bjerrum, N.: PBI-based polymer membranes for high temperature fuel cells - Preparation, characterization and fuel cell demonstration. In: *Fuel Cells* 4 (2004), S. 147–159
- [53] Ma, Y., Wainright, J., Litt, M. , Savinell, R.: Conductivity of PBI membranes for high-temperature polymer electrolyte fuel cells. In: *Journal of the Electrochemical Society* 151 (2004), S. A8–A16
- [54] Belohlav, L.: Polybenzimidazole. In: *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 40/41 (1974), S. 465–483
- [55] Samms, S., Wasmus, S. , Savinell, R.: Thermal stability of proton conducting acid doped polybenzimidazole in simulated fuel cell environments. In: *Journal of the Electrochemical Society* 143 (1996), S. 1225–1232
- [56] Ma, Y.: *The fundamental studies of polybenzimidazole / phosphoric acid polymer electrolyte for fuel cells*, Case Western Reserve University, Dissertation, 2004
- [57] Schechter, A. , Savinell, R.: Imidazole and 1-methyl imidazole in phosphoric acid doped polybenzimidazole electrolyte for fuel cells. In: *Solid State Ionics* 147 (2002), S. 181–187
- [58] Weng, D., Wainright, J., Landau, U. , Savinell, R.: Electro-osmotic drag coefficient of water and methanol in polymer electrolytes at elevated temperatures. In: *Journal of the Electrochemical Society* 143 (1996), S. 1260–1263

- [59] Deimede, V., Voyiatzis, G., Kallitsis, J., Qingfeng, L., Bjerrum, N.: Miscibility behavior of polybenzimidazole/sulfonated polysulfone blends for use in fuel cell applications. In: *Macromolecules* 33 (2000), S. 7609–7617
- [60] Daletou, M., Gourdoupi, N., Kallitsis, J.: Proton conducting membranes based on blends of PBI with aromatic polyethers containing pyridine units. In: *Journal of Membrane Science* 252 (2005), S. 115–122
- [61] Quartarone, E., Magistris, A., Mustarlli, P., Grandi, S., Carollo, A., Zukowska, G., Garbarczyk, J., Nowinski, J., Gerbaldi, C., Bodoardo, S.: Pyridine-based PBI composite membranes for PEMFCs. In: *Fuel Cells* 09 (2009), S. 349–355
- [62] Kurdakova, V., Quartarone, E., Mustarelli, P., Magistris, A., Caponetti, E., Saladino, M.: PBI-based composite membranes for polymer fuel cells. In: *Journal of Power Sources* 195 (2010), S. 7765–7769
- [63] Kim, S., Choi, S., Jeon, W., Park, J., Ko, T., Chang, H., Lee, J.: Cross-linked benzoaxine-benzimidazole copolymer electrolyte membranes for fuel cells at elevated temperature. In: *Macromolecules* 45 (2012), S. 1438–1446
- [64] Yang, J., Xu, Y., Zhou, L., Che, Q., He, R., Li, Q.: Hydroxyl pyridine containing polybenzimidazole membranes for proton exchange membrane fuel cells. In: *Journal of Membrane Science* 446 (2013), S. 318–325
- [65] Asensio, J., Borros, S., Gomez-Romero, P.: Proton-conducting polymers based on benzimidazoles and sulfonated benzimidazoles. In: *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* 40 (2002), S. 3703–3710
- [66] Asensio, J., Borros, S., Gomez-Romero, P.: Polymer electrolyte fuel cells based on phosphoric acid-impregnated poly(2,5-benzimidazole) membranes. In: *Journal of the Electrochemical Society* 151 (2004), S. A304–A310
- [67] Asensio, J., Borros, S., Gomez-Romero, P.: Proton-conducting membranes based on poly(2,5-benzimidazole) (ABPBI) and phosphoric acid prepared by direct acid casting. In: *Journal of Membrane Science* 241 (2004), S. 89–93
- [68] Asensio, J., Gomez-Romero, P.: Recent developments on proton conducting poly(2,5-benzimidazole) (ABPBI) membranes for high-temperature polymer electrolyte membrane fuel cells. In: *Fuel Cells* 5 (2005), S. 336–343
- [69] Kim, H., Cho, S., An, S., Eun, Y., Kim, J., Yoon, H., Kweon, H., Yew, K.: Synthesis of poly(2,5-benzimidazole) for use as a fuel cell membrane. In: *Macromolecular Rapid Communications* 25 (2004), S. 894–897
- [70] Wippermann, K., Wannek, C., Oetjen, H., Mergel, J., Lehnert, W.: Cell resistances of poly(2,5-benzimidazole)-based high temperature polymer membrane fuel cell membrane electrode assemblies: Time dependence and influence of operating parameters. In: *Journal of Power Sources* 195 (2010), S. 2806–2809
- [71] Maier, W., Arlt, T., Wippermann, K., Wannek, C., Manke, I., Lehnert, W., Stolten, D.: Correlation of synchrotron X-ray radiography and electrochemical impedance spectroscopy for the investigation of HT-PEFCs. In: *Journal of the Electrochemical Society* 159 (2012), S. F398–404

- [72] Maier, W., Artl, T., Wannek, C., Manke, I., Riesemeier, H., Krueger, P., Scholta, J., Lehnert, W., Banhart, J. , Stolten, D.: In-situ synchrotron X-ray radiography on high temperature polymer electrolyte fuel cells. In: *Electrochemistry Communications* 12 (2010), S. 1436–1438
- [73] Daletou, M., Kallitsis, J., Voyiatzis, G. , Neophytides, S.: The interaction of water vapors with H₃PO₄ imbibed electrolyte based on PBI/polysulfone copolymer blends. In: *Journal of Membrane Science* 326 (2009), S. 76–83
- [74] Shamardina, O., Chertovich, A., Kulikovskiy, A. , Khokhlov, A.: A simple model of a high temperature PEM fuel cell. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010), S. 9954–9962
- [75] Chang, W., Hwang, J., Weng, F. , Chan, S.: Effect of clamping pressure on the performance of a PEM fuel cell. In: *Journal of Power Sources* 166 (2007), S. 149–154
- [76] Nitta, I., Himanen, O. , Mikkola, M.: Contact resistance between gas diffusion layer and catalyst layer of PEM fuel cell. In: *Electrochemistry Communications* 10 (2008), S. 47–51
- [77] Wannek, C., Lehnert, W. , Mergel, J.: Membrane electrode assemblies for high-temperature polymer electrolyte fuel cells based on poly(2,5-benzimidazole) membranes with phosphoric acid impregnation via the catalyst layer. In: *Journal of Power Sources* 192 (2009), S. 258–266
- [78] Diedrichs, A. , Wagner, P.: Performance analysis of a high-temperature polymer electrolyte membrane fuel cell under mechanical compression control. In: *ECS Transactions* 50 (2012), S. 1137–1153
- [79] Heal, G.: Thermogravimetry and derivative thermogravimetry. In: Haines, P. (Hrsg.): *Principles of thermal analysis and calorimetry*. Royal Society of Chemistry, 2002, S. 10–54
- [80] PerkinElmer: *STA6000 Simultaneous Thermal Analyzer*. Product literature, 2013
- [81] Warrington, S.: Simultaneous thermal analysis techniques. In: Haines, P. (Hrsg.): *Principles of thermal analysis and calorimetry*. Royal Society of Chemistry, 2002, S. 166–189
- [82] Lobato, J., Canizares, P., Rodrigo, M., Linares, J. , Manjavacas, G.: Synthesis and characterisation of poly[2,2-(m-phenylene)-5,5-bibenzimidazole] as polymer electrolyte membrane for high temperature PEMFCs. In: *Journal of Membrane Science* 280 (2006), S. 351–362
- [83] Cooper, K., Ramani, V. , Fenton, J.: Laboratory # 5 - Impedance spectroscopy of PEM fuel cells. In: Ramani, V. (Hrsg.), Fenton, J. (Hrsg.) , Kunz, H. (Hrsg.): *Experimental methods and data analyses for polymer electrolyte fuel cells*. Scribner Associates, Inc., 2005, S. 110–131
- [84] Yuan, X., Song, C., Wang, H. , Zhang, J.: *Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells*. Springer, 2010. – S. 50–54
- [85] Yuan, X., Song, C., Wang, H. , Zhang, J.: *Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells*. Springer, 2010. – S. 80–84

- [86] Yuan, X., Song, C., Wang, H. , Zhang, J.: *Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells*. Springer, 2010. – S. 139–154
- [87] De Levie, R.: On porous electrodes in electrolyte solutions IV. In: *Electrochimica Acta* 9 (1964), S. 1231–1245
- [88] Lobato, J., Canizares, P., Rodrigo, M., Linares, J., Ubeda, J. , Pinar, F.: Study of the catalytic layer in polybenzimidazole-based high temperature PEMFC: Effect of platinum content on the carbon support. In: *Fuel Cells* 10 (2010), S. 312–319
- [89] Modestov, A., Tarasevich, M., Filimonov, V. , Zagudaeva, N.: Degradation of high temperature MEA with PBI-H₃PO₄ membrane in a life test. In: *Electrochimica Acta* 54 (2009), S. 7121–7127
- [90] Oono, Y., Sounai, A. , Hori, M.: Influence of the phosphoric acid-doping level in a polybenzimidazole membrane on the cell performance of high-temperature proton exchange membrane fuel cells. In: *Journal of Power Sources* 189 (2009), S. 943–949
- [91] Chen, C. , Lai, W.: Effects of temperature and humidity on the cell performance and resistance of a phosphoric acid doped polybenzimidazole fuel cell. In: *Journal of Power Sources* 195 (2010), S. 7152–7159
- [92] Kondratenko, M., Gallyamov, M. , Khokhlov, A.: Performance of high-temperature fuel cells with different types of PBI membranes as analysed by impedance spectroscopy. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012), S. 2596–2602
- [93] Atkins, P.: *Physikalische Chemie*. Wiley-VCH, 2001. – S. 542–550
- [94] Günzler, H. , Gremlich, H.: *IR-Spektroskopie*. Wiley-VCH, 2003. – S. 18–19
- [95] Suemmchen, L., Salzer, R. , Thiele, S.: *Lerneinheit Raman-Gerätetechnik, Kurs-Nr.: 46579*. http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/3/anc/ir_spek/raman_geraete.vlu.html. – Abgerufen am 28.08.2013.
- [96] Atkins, P.: *Physikalische Chemie*. Wiley-VCH, 2001. – S. 508–513
- [97] Günzler, H. , Gremlich, H.: *IR-Spektroskopie*. Wiley-VCH, 2003. – S. 39–42
- [98] Wedler, G.: *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. Wiley-VCH, 1997. – S. 623–628
- [99] Bues, W. , Gehrke, H.-W.: Schwingungsspektren von Schmelzen, Gläsern und Kristallen des Natrium-di-, tri- und -tetraphosphats. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 288 (1963), S. 291–306
- [100] Steger, E. , Herzog, K.: Zum Schwingungsspektrum der Phosphorsäure I: Infrarot- und Raman-Spektren von Phosphatlösungen. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 331 (1964), S. 169–182
- [101] Chapman, A. , Thirlwell, L.: Spectra of phosphorous compounds - I: The infra-red spectra of ortho-phosphates. In: *Spectrochimica Acta* 20 (1964), S. 937–947
- [102] Steger, E. , Fischer-Bartelk, C.: Spektroskopische Untersuchungen an kondensierten Phosphaten und Phosphorsäuren VIII: Das Schwingungsspektrum des Dihydrogen-diphosphat-Anions. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 338 (1965), S. 15–21

- [103] Marshall, W. , Begun, G.: Raman spectroscopy of aqueous phosphate solutions at temperatures up to 450 °C. In: *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 2 85 (1989), S. 1963–1978
- [104] Rudolph, W. , Steger, W.: Dissoziation, Struktur und schneller Protonenaustausch der Phosphorsäure in verdünnter wäßriger Lösung. In: *Zeitschrift für physikalische Chemie* 172 (1991), S. 49–59
- [105] Boonchom, B. , Danvirutai, C.: The morphology and thermal behavior of calcium dihydrogen phosphate monohydrate ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) obtained by a rapid precipitation route at ambient temperature in different media. In: *Journal of Optoelectronics and Biomedical Materials* 1 (2009), S. 115–123
- [106] Cherif, M., Mgaidi, A., Ammar, N., Vallee, G. , Fuerst, W.: A new investigation of aqueous ortho-phosphoric acid speciation using Raman spectroscopy. In: *Journal of Solution Chemistry* 29 (2000), S. 255–269
- [107] Rudolph, W.: Raman- and infrared-spectroscopic investigations of dilute aqueous phosphoric acid solutions. In: *Dalton Transactions* 39 (2010), S. 9642–9653
- [108] Niaura, G., Gaigalas, A. , Vilker, V.: Surface-enhanced Raman spectroscopy of phosphate anions: Adsorption on silver, gold, and copper electrodes. In: *Journal of Physical Chemistry B* 101 (1997), S. 9250–9262
- [109] Hanwick, T. , Hoffmann, P.: Raman spectra of several compounds containing phosphorus. In: *The Journal of Chemical Physics* 19 (1951), S. 708–711
- [110] Cordes, M. , Walter, J.: Infrared and Raman studies of heterocyclic compounds - II: Infrared spectra and normal vibrations of benzimidazole and bis-(benzimidazolato)-metal complexes. In: *Spectrochimica Acta* 24 (1968), S. 1421–1435
- [111] Tompkins, H., Allara, D. , Pasteur, G.: Molecular orientation and structure of copper-benzimidazole films. In: *Surface And Interface Analysis* 5 (1983), S. 101–104
- [112] Suwaiyan, A., Zwarich, R. , Baig, N.: Infrared and Raman spectra of benzimidazole. In: *Journal of Raman Spectroscopy* 21 (1990), S. 243–249
- [113] Mohan, S. , Sundaraganesan, N.: FTIR and Raman studies on benzimidazole. In: *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* 47 (1991), S. 1111–1115
- [114] Musto, P., Karasz, F. , MacKnight, W.: Fourier transform Infra-red spectroscopy on the thermo-oxidative degradation of polybenzimidazole and of a polybenzimidazole/polyetherimide blend. In: *Polymer* 34 (1993), S. 2934–2945
- [115] Morsy, M., Al-Khaldi, M. , Suwiyen, A.: Normal vibrational mode analysis and assignment of benzimidazole by ab initio and density functional calculations and polarized infrared and Raman spectroscopy. In: *Journal of Physical Chemistry A* 106 (2002), S. 9196–9203
- [116] Infante-Castillo, R., Rivera-Montalvo, L. , Hernandez-Rivera, S.: Theoretical DFT, vibrational and NMR studies of benzimidazole and alkyl derivatives. In: *Journal of Molecular Structure* 877 (2008), S. 10–19

- [117] Sannigrahi, A., Ghosh, S., Maity, S. , Jana, T.: Structurally isomeric monomers: Directed copolymerisation of polybenzimidazoles and their properties. In: *Polymer* 51 (2010), S. 5929–5941
- [118] Sannigrahi, A., Ghosh, S., Maity, S. , Jana, T.: Polybenzimidazole gel membrane for the use in fuel cell. In: *Polymer* 52 (2011), S. 4319–4330
- [119] Giffin, G., Conti, F., Lavina, S., Majerus, A., Pace, G., Korte, C., Lehnert, W. , Di Noto, V.: A vibrational spectroscopic and modeling study of poly(2,5-benzimidazole) (ABPBI) - Phosphoric acid interactions in high temperature PEFC membranes. In: *International Journal of Hydrogen Energy* (2013)
- [120] Di Noto, V., Piga, M., Giffin, G., Quartarone, E., Righetti, P., Mustarelli, P. , Magistris, A.: Structure–property interplay of proton conducting membranes based on PBI5N, SiO₂–Im and H₃PO₄ for high temperature fuel cells. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 13 (2011), S. 12146–12154
- [121] Pomfret, M., Owrutsky, J. , Walker, R.: High-temperature Raman spectroscopy of solid oxide fuel cell materials and processes. In: *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006), S. 17305–17308
- [122] Pomfret, M., Owrutsky, J. , Walker, R.: In situ studies of fuel oxidation in solid oxide fuel cells. In: *Analytical Chemistry* 79 (2007), S. 2367–2372
- [123] Pomfret, M., Marda, J., Jackson, G., Eichhorn, B., Dean, A. , Walker, R.: Hydrocarbon fuels in solid oxide fuel cells: In situ Raman studies of graphite formation and oxidation. In: *Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008), S. 5232–5240
- [124] Blinn, K., Abernathy, H., Li, X., Liu, M., Bottomley, L. , Liu, M.: Raman spectroscopic monitoring of carbon deposition on hydrocarbon-fed solid oxide fuel cell anodes. In: *Energy and Environmental Science* 5 (2012), S. 7913–7917
- [125] Kirtley, J., Halat, D., McIntyre, M., Eigenbrodt, B. , Walker, R.: High-temperature spectrochronopotentiometry: Correlating electrochemical performance with in situ Raman spectroscopy in solid oxide fuel cells. In: *Analytical Chemistry* 84 (2012), S. 9745–9753
- [126] Cheng, Z. , Liu, M.: Characterization of sulfur poisoning of Ni-YSZ anodes for solid oxide fuel cells using in situ Raman microspectroscopy. In: *Solid State Ionics* 178 (2007), S. 925–935
- [127] Scharfer, P., Schabel, W. , Kind, M.: Mass transport measurement in membranes by means of in situ Raman spectroscopy - First results of methanol and water profiles in fuel cell membranes. In: *Journal of Membrane Science* 303 (2007), S. 37–42
- [128] Scharfer, P., Schabel, W. , Kind, M.: Modelling of alcohol and water diffusion in fuel cell membranes - Experimental validation by means of in situ Raman spectroscopy. In: *Chemical Engineering Science* 63 (2008), S. 4676–4684
- [129] Deabate, S., Fatnassi, R., Sistat, P. , Huguet, P.: In situ confocal Raman measurement of water and methanol concentration profiles in Nafion membrane under cross-transport conditions. In: *Journal of Power Sources* 176 (2008), S. 39–45

- [130] Tabuchi, Y., Ito, R., Tsushima, S. , Hirai, S.: Analysis of in situ water transport in Nafion by confocal micro-Raman spectroscopy. In: *Journal of Power Sources* 196 (2011), S. 652–658
- [131] Deabate, S., Gebel, G., Huguet, P., Morin, A. , Pourcelly, G.: In situ and operando determination of the water content distribution in proton conducting membranes for fuel cells: A critical review. In: *Energy and Environmental Science* 5 (2012), S. 8824–8847
- [132] Matic, H., Lundblad, A., Lindbergh, G. , Jacobsson, P.: In situ micro-Raman on the membrane in a working PEM cell. In: *Electrochemical and Solid-State Letters* 8 (2005), S. A5–A7
- [133] Huguet, P., Morin, A., Gebel, G., Sutor, A. , Peng, Z.: In situ analysis of water management in operating fuel cells by confocal Raman spectroscopy. In: *Electrochemistry Communications* 13 (2011), S. 418–422
- [134] Bettermann, H. , Fischer, P.: On-line in-situ diagnostics of processes within PEM fuel cells by the application of a Raman fiber technique. In: *Proceedings of the WHEC*, 2010
- [135] Guelzow, E., Schulze, M., Friedrich, K., Fischer, P. , Bettermann, H.: Local in-situ analysis of PEM fuel cells by impedance spectroscopy and Raman measurements. In: *ECS Transactions* 30 (2011), S. 65
- [136] Bettermann, H., Labus, M., Majerus, A., Korte, C. , Lehnert, W.: On-line in-situ diagnostics of processes within HT-PEM fuel cells membrane by Raman microscopy. In: *Proceedings of the ASME 2013 7th International Conference on Energy Sustainability*, 2013
- [137] Majerus, A., Labus, M., Korte, C., Bettermann, H. , Lehnert, W.: In situ Raman spectroscopy on HT-PEM fuel cells. In: *Proceedings of the 4th European PEFC and H2 Forum*, 2013
- [138] Chakrabarti, H.: Anomalies in the ion transport of phosphoric acid in water and heavy-water environments. In: *Journal of Physics: Condensed Matters* 8 (1996), S. 7019–70129
- [139] Brown, E. , Whitt, C.: Vapor pressure of phosphoric acid. In: *Industrial and Engineering Chemistry* 44 (1952), S. 615–618
- [140] He, R., Li, Q., Xiao, G. , Bjerrum, N.: Proton conductivity of phosphoric acid doped polybenzimidazole and its composites with inorganic proton conductors. In: *Journal of Membrane Science* 226 (2003), S. 169–184
- [141] Krishnan, P., Park, J. , Kim, C.: Performance of a poly(2,5-benzimidazole) membrane based high temperature PEM fuel cell in the presence of carbon monoxide. In: *Journal of Power Sources* 159 (2006), S. 817–823
- [142] Lobato, J., Canizares, P., Rodrigo, M., Linares, J. , Aguilar, J.: Improved polybenzimidazole films for H₃PO₄-doped PBI-based high temperature PEMFC. In: *Journal of Membrane Science* 306 (2007), S. 47–55
- [143] Lücke, L.: *Analyse des Betriebsverhaltens von Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen*, RWTH Aachen University, Dissertation, 2013

- [144] Einstein, A.: On the movement of small particles suspended in stationary liquids required by the molecular-kinetic theory of heat. In: *Annalen der Physik* 17 (1905), S. 549–560
- [145] Dams, P.: *Untersuchung der Wasser- und Phosphorsäure-Aufnahme von Polybenzimidazol-Membranmaterialien*, Universität zu Köln, Diplomarbeit, 2013
- [146] Földes, E., Fekete, E., Karasz, F., Pukansky, B.: Interaction, miscibility and phase inversion in PBI/PI blends. In: *Polymer* 41 (2000), S. 975–983
- [147] Kameda, Y., Sugawara, K., Hosaka, T., Usuki, T., Uemura, O.: Hydrogen-bonded structure in concentrated aqueous phosphoric acid solutions. In: *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 73 (2000), S. 1105–1112
- [148] Günzler, H., Gremlich, H.: *IR-Spektroskopie*. Wiley-VCH, 2003. – S. 123–126
- [149] Conti, F., Majerus, A., Di Noto, V., Korte, C., Lehnert, W., Stolten, D.: Raman study of the polybenzimidazole–phosphoric acid interactions in membranes for fuel cells. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 14 (2012), S. 10022–10026
- [150] Majerus, A., Conti, F., Korte, C., Lehnert, W., Stolten, D.: Thermogravimetric and spectroscopic investigation of the interaction between polybenzimidazole and phosphoric acid. In: *ECS Transactions* 50 (2013), S. 1155–1165
- [151] Nores-Pondal, F., Buera, M., Corti, H.: Thermal properties of phosphoric acid-doped polybenzimidazole membranes in water and methanol–water mixtures. In: *Journal of Power Sources* 195 (2010), S. 6389–6397
- [152] Rudolph, W.: Raman-spectroscopic measurements of the first dissociation constant of aqueous phosphoric acid solution from 5 to 301 °C. In: *Journal of Solution Chemistry* 41 (2012), S. 630–645
- [153] Excoffon, P., Marechal, Y.: H-bonds of imidazole crystals. I. Measurements of polarized light spectra. In: *Chemical Physics* 52 (1980), S. 237–243
- [154] Venkateswarlu, K., Ramaswamy, K.: Intensity studies in Raman effects: Effect of temperature: Part I (Liquids). In: *Zeitschrift für Physik* 163 (1961), S. 457–462
- [155] Anastassakis, E., Burstein, E.: Morphic effects II. Effects of external forces on the frequencies of the $q=0$ optical phonons. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 32 (1971), S. 563–570
- [156] Mitra, V., Risen, W.: A laser Raman study of the stress dependence of vibrational frequencies of a monocrystalline polydiacetylene. In: *The Journal of Chemical Physics* 66 (1977), S. 2731–2736
- [157] Pye, C., Rudolph, W.: An ab initio, infrared and Raman investigation of phosphate ion hydration. In: *Journal of Physical Chemistry A* 107 (2003), S. 8746–8755
- [158] Woodward, L.: General Introduction. In: Szymanski, H. (Hrsg.): *Raman Spectroscopy. Theory and Practice*. Plenum Press, New York, 1967, S. 1–43
- [159] Hester, R.: Raman Intensities and the nature of the chemical bond. In: Szymanski, H. (Hrsg.): *Raman Spectroscopy. Theory and Practice*. Plenum Press, New York, 1967, S. 101–138

- [160] Colomban, P. , Gouadec, G.: Raman scattering theory and elements of Raman instrumentation. In: Amer, M. (Hrsg.): *Raman spectroscopy for soft matter applications*. Wiley, 2009, S. 11–29
- [161] Gough, K.: Theoretical analysis of molecular polarizabilities and polarizability derivatives in hydrocarbons. In: *Journal of Chemical Physics* 91 (1989), S. 2424–2432
- [162] Abe, N. , Ito, M.: Raman intensities of charge transfer complexes of benzene and halogen molecules. In: *Journal of Raman Spectroscopy* 7 (1978), S. 35–40
- [163] Li, S., Fried, J. , Colebrook, J.: Molecular simulations of poly(2,5-benzimidazole): Effect of water concentration, phosphoric acid doping and temperature on hydrogen bonding and vehicular diffusion. In: *Polymer Engineering And Science* 53 (2013), S. 597–608
- [164] Li, S., Fried, J., Colebrook, J. , Burkhardt, J.: Molecular simulations of neat, hydrated, and phosphoric acid-doped polybenzimidazoles. Part 1: Poly(2,2'-m-phenylene-5,5'-bibenzimidazole) (PBI), poly(2,5-benzimidazole) (ABPBI), and poly(p-phenylene benzobisimidazole) (PBDI). In: *Polymer* 51 (2010), S. 5640–5648
- [165] Venkateswarlu, K. , Ramaswamy, K.: Intensity studies in Raman effects: Effect of temperature: Part II (associative liquids and molten substances). In: *Zeitschrift für Physik* 163 (1961), S. 563–466
- [166] Qian, W. , Krimm, S.: Vibrational spectroscopy of hydrogen bonding: Origin of the different behavior of the C-H...O hydrogen bond. In: *Journal of Physical Chemistry A* 106 (2002), S. 6628–6636
- [167] Kumbharkar, S., Nazrul Islam, M., Potrekar, R. , Kharul, U.: Variation in acid moiety of polybenzimidazoles: Investigation of physico-chemical properties towards their applicability as proton exchange and gas separation membrane materials. In: *Polymer* 50 (2009), S. 1403–1413

A Anhang

A.1 Diskussion des Dotierungsgrades

Wie in Kapitel 4.1 beschrieben, wurden vernetzte ABPBI-Membranen standardmäßig in 110 °C heißer, 85 %-iger Phosphorsäure dotiert. Je nach Länge der Eintauchzeit reichten die Dotierungsgrade von 45 Gew.-% bei einer Eintauchzeit von 30 s bis 344 Gew.-% für 72 h (siehe Abbildung A.1a). Dabei wurde beobachtet, dass die Membranen in den ersten Stunden sehr schnell Säure aufnahmen, aber ab einer Eintauchzeit von ca. 4 h einen Sättigungswert von (342 ± 19) Gew.-% erreichten. Dieser Wert wurde auch durch längere Eintauchzeiten nicht überschritten.

Unvernetzte ABPB-Membranen nahmen trotz der niedrigeren Dotierungstemperatur von 80 °C deutlich schneller Phosphorsäure auf als die vernetzten Membranen und erreichten höhere Dotierungsgrade (siehe Abbildung A.1a). Die Dotierungsgrade reichten von 57 Gew.-% für 30 s Eintauchzeit bis 844 Gew.-% bei 70 h. Es wurde kein Sättigungswert der Dotierung für die unvernetzte Membran erreicht; sie nahm so lange weiter Säure auf, bis die Struktur sich auflöste.

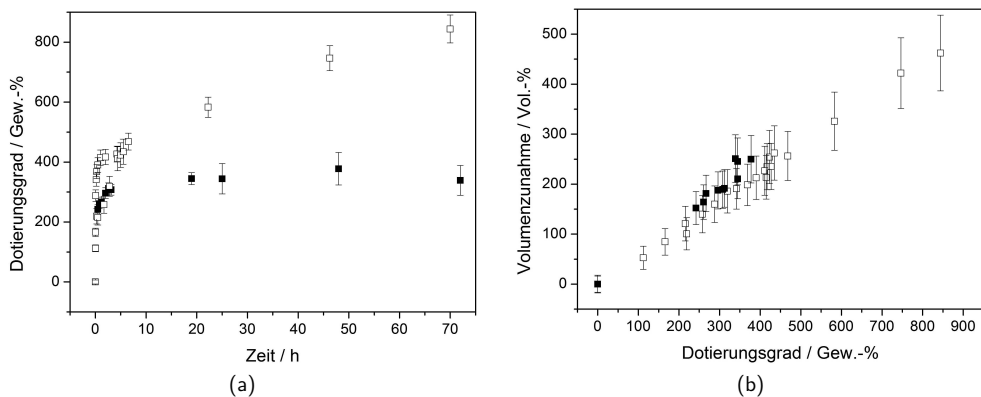


Abbildung A.1: Geschlossene Quadrate: Dotierungsverhalten von vernetztem ABPBI bei 110 °C, offene Quadrate: Dotierungsverhalten von unvernetztem ABPBi bei 80 °C. a) Dotierungsgrad in Abhängigkeit der Eintauchzeit in Phosphorsäure und b) Volumenzunahme der Membran in Abhängigkeit von ihrem Dotierungsgrad.

Auch die laterale Ausdehnung und die Dicke der dotierten Membranen änderten sich mit zunehmendem Phosphorsäuregehalt. In Abbildung A.1b ist die Volumenzunahme der Membran in Abhängigkeit des Dotierungsgrades für vernetztes und unvernetztes ABPBI dargestellt. Sie stiegen für beide Membranarten linear mit dem Dotierungsgrad. Die Volumenzunahme betrug (200 ± 40) Vol.-% für Membranen mit ca. 340 Gew.-% Säure, unabhängig vom Vernetzungsgrad. Die Wechselwirkungen zwischen Phosphorsäure und Membran, die zu diesem Quellungsprozess führen, wurden in Kapitel 6.1 näher betrachtet.

Wurden die Membranen in unterschiedlich konzentrierten Phosphorsäurebädern dotiert, konnte festgestellt werden, dass eine höhere Konzentration der Phosphorsäure im Dotierungsbad zu

einem höheren Dotierungsgrad der Membran führte (siehe Abbildung A.2). Dieses Verhalten wurde auch in der Literatur beobachtet [43, 167].

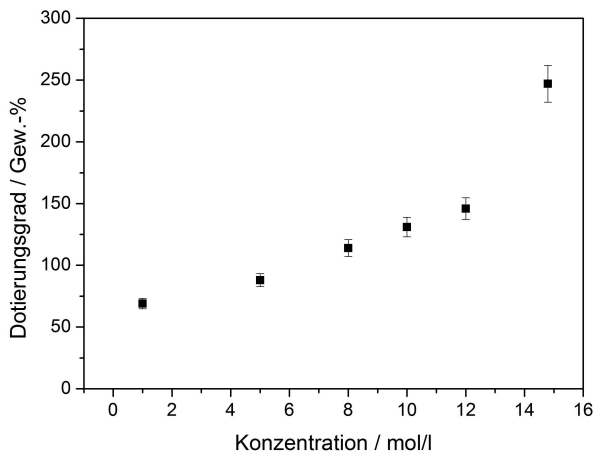


Abbildung A.2: Dotierungsgrad von vernetztem ABPBI in Abhängigkeit von der Konzentration des Säurebads.

Die Zusammensetzung der Säure in der Membran ist laut Glipa *et al.* [50] abhängig von der Eintauchzeit der Membran in die Säure. Sie beobachteten, dass die Phosphorsäure in PBI-Membranen nach einer Eintauchzeit von 1 h die gleiche Konzentration wie im Phosphorsäurebad aufwies, nach einer Eintauchzeit von 16 h jedoch eine höhere Konzentration. Diese Dotierungsversuche wurden bei 25 °C durchgeführt, der Phosphorgehalt in der Membran wurde mittels Elementaranalyse bestimmt. Auch Li *et al.* [45] untersuchten den Dotierungsprozess von PBI bei 25 °C in unterschiedlich konzentrierter Phosphorsäure und kamen auf das gleiche Ergebnis. Allerdings bestimmten sie den Phosphorsäuregehalt der Membran, indem sie die Membran bis zur Gewichtskonstanz bei 110 °C heizten, was möglicherweise zu einer Verfälschung der Ergebnisse führte (vgl. Kapitel 5.1). Beide Gruppen untersuchten nur Dotierungsvorgänge in Säurebädern mit Konzentrationen von 1 mol l⁻¹ bis 12 mol l⁻¹.

Die im Rahmen dieser Arbeit dotierten Polymermembranen wurden in einem offenen Phosphorsäurebad bei erhöhten Temperaturen dotiert. Der Dotierungsgrad wurde nach Gleichung 4.1 über die Gewichtszunahme der Membran bestimmt. Diese Methode gibt nur die Menge an Dotierungsmasse in der Membran an, und liefert keine Aussage über deren Zusammensetzung aus. Im offenen System verdunstet beim Dotieren jedoch Wasser aus der Lösung, so dass die genaue Konzentration der Phosphorsäure im Bad nicht bekannt ist. Des Weiteren zeigen die TG-Ergebnisse aus Kapitel 5.1.2, dass Wasser und Phosphorsäure in der Membran nicht das gleiche Verhältnis aufweisen wie im Phosphorsäurebad. Bei Konzentrationen bis 12 mol l⁻¹ ist die Konzentration der Säure in der Membran höher als die der Säure in der Dotierungslösung.

Um den Dotierungsgrad der ABPBI-Membranen näher zu untersuchen, wurde eine neue Dotierungsmethode entwickelt [145]. Membranstücke mit einer Größe von ca. 9 cm² wurden sowohl in einem offenen als auch in einem geschlossenen System in 85 %-iger Säure mit einem definierten Volumen von 1,5 ml dotiert. Der Dotierungsgrad der Membran wurde über die Säure-Base-Titration der Restsäure in der Dotierungslösung bestimmt [145]. Dabei wurde

angenommen, dass die Differenz der Säuremenge in der Dotierungslösung vor und nach dem Dotierungsvorgang genau der in der Membran enthaltenen Säuremenge entspricht. In Abbildung A.3 sind die Dotierungskurven für das offene und das geschlossene System dargestellt. Dabei ist die Anzahl an Phosphorsäuremolekülen pro Wiederholeinheit ABPBI gegen die Dotierungszeit aufgetragen.

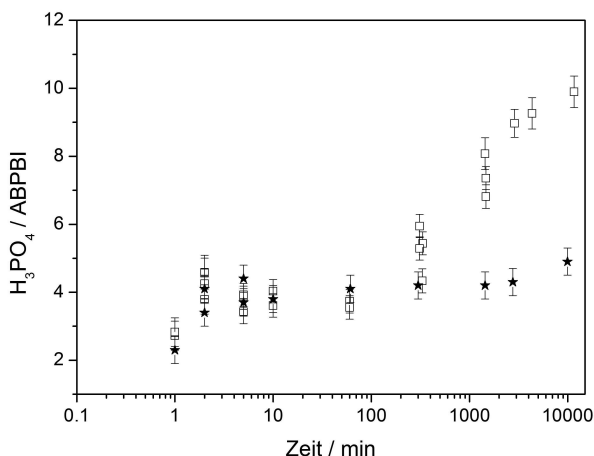


Abbildung A.3: Dotierungskurve von vernetztem ABPBI im offenen und geschlossenen System in 85 %-iger Säure mit einem definierten Volumen. Quadrate: Offenes System. Sterne: Geschlossenes System. Aus [145].

Es ist ein deutlicher Unterschied im Verlauf der Dotierungskurven im offenen und im geschlossenen System zu erkennen. Im geschlossenen System hat der Phosphorsäuregehalt schon nach 10 min einen Sättigungswert erreicht. Auch im offenen System wird nach 10 min ein Sättigungswert erreicht, nach ca. 300 min beginnt der Dotierungsgrad jedoch wieder zu steigen. Dies wird darauf zurückgeführt, dass das Wasser im offenen Dotierungsbad verdunstet und die Säure so aufkonzentriert wird. Dadurch dringen mehr Phosphorsäuremoleküle und weniger Wassermoleküle in die Membran ein [145]. Die Säure in der Membran hat demnach bei langen Dotierungszeiten auch bei einer Dotierung mit 85 %-iger Phosphorsäure eine höhere Konzentration als die Dotierungslösung. Die Ergebnisse aus Kapitel 5.1.2 zeigen jedoch, dass bei einer Dotierung in 85 %-iger Säure in einem offenen Dotierungsbad mit großem Volumen die Zusammensetzung der Säure in der Membran bis zu einer Dotierungszeit von 16 h (960 min) vergleichbar zur Zusammensetzung der Säure in der Dotierungslösung ist.

Nicht nur die Zusammensetzung der Säure spielt eine Rolle bei der Dotierung der Membran, sondern auch die Struktur der Membran. In Abbildung A.4 ist die Dotierungskurve der Membran in unterschiedlichen Phosphorsäurebadkonzentrationen dargestellt, analog zu Abbildung A.2. Zusätzlich ist die Wiederholung des Experiments nach einer anderthalbjährigen Lagerung der undotierten Membranen dargestellt.

Die erreichten Dotierungsgrade sind deutlich höher als die zuvor gemessenen und zeigen nicht die gleiche klare Abhängigkeit von der Konzentration des Dotierungsbads. Nach Angaben der FuMA-Tech GmbH können die ABPBI-Membranen bei langer Lagerung kristallisieren.

Des Weiteren sollen in dem hier betrachteten vernetzten ABPBI-Polymer bis zu 10 Gew.-% Lösungsmittelreste enthalten sein, die durch Heizen bei 150 °C nicht vollständig entfernt werden können. Es ist unklar, wie weit die Eigenschaften der Membran, zum Beispiel die Säureaufnahmekapazität, dadurch beeinflusst werden.

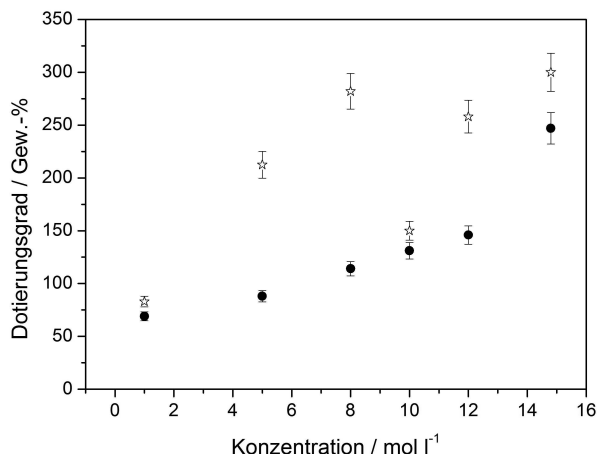


Abbildung A.4: Dotierungsgrad von vernetztem ABPBI in Abhängigkeit von der Konzentration des Säurebads. Quadrate: Membran direkt nach der Produktion. Sterne: Membran nach anderthalbjähriger Lagerung.

Aufgrund dieser Unsicherheiten wurde der Dotierungsgrad der Membranen in dieser Arbeit in Gew.-% angegeben. Diese Angabe ist unabhängig von der Zusammensetzung der Phosphorsäure und der Struktur der Membran. Es gilt die Annahme, dass die Dotierung von zwei Membranen, die bei gleichen Bedingungen (Temperatur, Zeit und Säurekonzentration) dotiert wurden und eine gleiche relative Massenzunahme aufweisen ein ähnliches Verhältnis zwischen Wasser und Säure aufweisen.

A.2 Bestimmung der thermogravimetrischen Heizrate

Zur Bestimmung der optimalen Heizrate für die thermogravimetrischen Analysen wurden Messungen an reiner Phosphorsäure mit unterschiedlichen Heizraten durchgeführt. Dabei musste darauf geachtet werden, dass sowohl die Füllhöhe der Phosphorsäure im Tiegel als auch die Laufzeit der Messung möglichst niedrig gehalten werden, da die Phosphorsäure an den Wänden der Al_2O_3 -Tiegel hoch kriecht, die als Probenbehälter in der TG benutzt werden. Für diese Messungen wurde daher das Probenvolumen auf $30\ \mu\text{l}$ herabgesetzt.

Der Einfluss der Heizrate auf das thermogravimetrische Signal von Phosphorsäure ist in Abbildung A.5a dargestellt. Trotz der unterschiedlichen Heizraten bleibt der Gesamtmassenverlust der Proben identisch. Das Plateau, das durch die Verzögerung der Verdampfung bei niedrigen Temperaturen vor dem Beginn des eigentlichen Massenverlusts in Abbildung A.5a beobachtet wird, ist jedoch abhängig von der Heizrate. Je höher die Heizrate, desto höher sind die Temperaturen, bei denen der eigentliche Massenverlust beginnt. Bei hohen Heizraten steigt die Probentemperatur nicht so schnell wie die angelegte Temperatur, was zu einer Verzögerungen im thermogravimetrischen Signal führt. Daraus folgt, dass die thermogravimetrischen Signale in der Temperatur verschoben zueinander verlaufen.

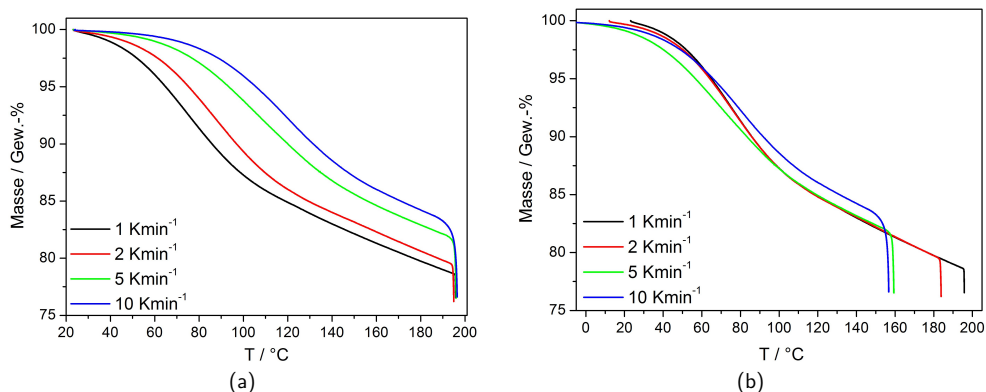


Abbildung A.5: a) Einfluss der Heizrate auf das thermogravimetrische Signal von 85 %-iger Phosphorsäure. Probenvolumen: $30\ \mu\text{l}$. b) Verschiebung der Kurven zur Verdeutlichung der Kurvenverläufe.

Um diesen Effekt zu neutralisieren, wurden zuerst zwei Tangenten analog zu Abbildung 5.1 an die beiden unterschiedlichen Steigungen im Signal angelegt und die Schnittstellenpunkte der Tangenten für jede Kurve bestimmt. Wird die Probe, die mit $1\ \text{Kmin}^{-1}$ gemessen wurde, als Referenz genommen, können die Differenzen der einzelnen Schnittstellen zu dieser Kurve bestimmt und die Kurven dann um diesen Wert in der Temperatur verschoben werden. In Abbildung A.5b sind die verschobenen Kurven abgebildet. Alle Proben zeigen den gleichen Kurvenverlauf. Bis auf die zuvor erwähnten kinetischen Effekte am Anfang des Heizvorgangs, laufen die Vorgänge in den Proben also unabhängig von der Heizrate ab. Es konnte daher die langsamste Heizrate ausgewählt werden, die möglich ist ohne Gefahr zu laufen, dass Phosphorsäure über den Tiegelrand kriecht und das Gerät kontaminiert. Für alle Messungen wurde daher eine Heizrate von $1\ \text{Kmin}^{-1}$ ausgewählt.

Anschließend wurde überprüft, ob eine Heizrate von $1\ \text{Kmin}^{-1}$ auch für die Messung der dotierten Membranen sinnvoll ist. In Abbildung A.6a sind die thermogravimetrischen Signale von

dotierten ABPBI-Membranen mit unterschiedlichen Heizraten aufgetragen. Bei hohen Heizraten verzögert sich der Start des Massenverlustes und das Plateau ist zu höheren Temperaturen verschoben, da die Proben temperatur nicht so schnell steigt wie die angelegte Temperatur. Um einen quasi-stationären Zustand zu erreichen, müssten die Proben mit einer möglichst langsamen Heizrate geheizt werden. Theoretisch wären also die langsamen Heizraten von $0,2$ oder $0,5 \text{ K min}^{-1}$ am besten geeignet. Die Messung würde dann jedoch so lange dauern, dass der Drift der in der TG verwendeten Waage nicht mehr vernachlässigbar wäre.

Sowohl die Soll-Temperatur als auch die tatsächliche Proben temperatur werden in der TG aufgenommen. Die Proben temperatur wird am Tiegelhalter gemessen (siehe Abbildung 3.1). In Abbildung A.6b wird die maximale Abweichung zwischen der eingestellten Soll-Temperatur und der Proben temperatur für unterschiedliche Heizraten verglichen. Die Abweichung nimmt mit steigender Rate stark zu, die Soll-Temperatur steigt also viel schneller als die Proben temperatur. Die Heizrate von 1 K min^{-1} wurde gewählt, da sowohl die maximale Abweichung zwischen Soll- und Proben temperatur als auch die Messdauer bei dieser Rate vertretbar sind.

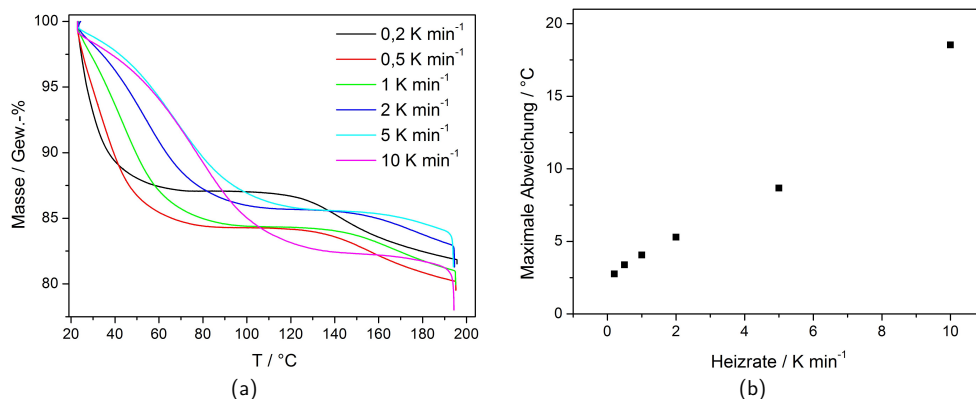


Abbildung A.6: a) Einfluss verschiedener Aufheizraten auf das thermogravimetrische Signal einer mit 85 %-iger Phosphorsäure dotierten ABPBI-Membran. b) Die maximale Abweichung zwischen Soll-Temperatur und Proben temperatur nimmt mit steigender Heizrate zu.

Im Gegensatz zu den Phosphorsäuremessungen in Abbildung A.5a zeigen die Membranmessungen in Abbildung A.6a unterschiedliche Massenverluste. Die dotierten Proben wurden unterschiedlich lange gelagert und weisen deswegen nicht die gleiche Zusammensetzung der Säure auf. Dies führt zu den unterschiedlichen Massenverlusten.

A.3 Raman-Untersuchungen an PBI

Neben vernetztem und unvernetztem ABPBI wurde auch PBI der Firma Danish Power Systems Raman-spektroskopisch untersucht. Es handelt sich um unvernetztes PBI mit verschiedenen Dotierungsgraden, das bei Raumtemperatur in einem geschlossenen System in 85 %-iger Phosphorsäure dotiert wurde. Die Dotierungskurve in Abbildung A.7 zeigt den gleichen Verlauf, wie die Dotierungskurve von vernetztem ABPBI in Abbildung A.1a, allerdings werden etwas höhere Dotierungsgrade erreicht. Allgemein erreichen unvernetzte Membranen höhere Dotierungsgrade als vernetzte Membranen. Da die vernetzten Membranen eine zusätzliche Bindung zwischen den Polymerketten aufweisen, können die Phosphorsäuremoleküle nicht so leicht die N-H-Bindungen aufbrechen wie in unvernetzten Polymeren. Dadurch werden insgesamt weniger Phosphorsäuremoleküle von der Membran aufgenommen.

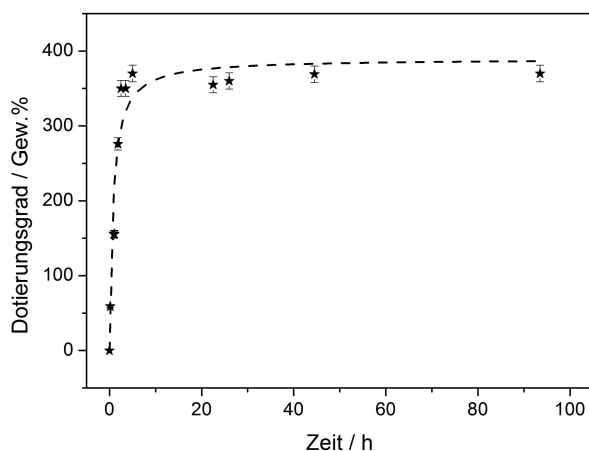


Abbildung A.7: Dotierungskurve von unvernetztem PBI.

Die Raman-Messungen wurden an sieben PBI-Membranen mit unterschiedlichen Dotierungsgraden durchgeführt, die von 0 bis 369 Gew.-% reichten. Die Raman-Spektren von fünf unterschiedlich hoch dotierten PBI-Membranen sind in Abbildung A.8 dargestellt. Die Spektren von unvernetztem PBI sind vergleichbar mit denen von ABPBI. Wie in Kapitel 6.1.2 beschrieben wurden zwei signifikante Unterschiede zwischen den Raman-Spektren von ABPBI und PBI festgestellt:

- Die Bande bei 735 cm^{-1} , die den *out-of-plane* C-H-Schwingungen zugeschrieben wird [115], wird im Gegensatz zu den Spektren von ABPBI im Spektrum von PBI nicht durch das Einbringen von Phosphorsäure in die Membran unterdrückt.
- Im Spektrum von reinem PBI ist die Bande der Benzolringschwingung zu 999 cm^{-1} verschoben, die Bande bei 959 cm^{-1} wird der Imidazolringschwingung zugeordnet [110].

In Tabelle A.1 ist die Zuordnung der Raman-Banden für trockenes und dotiertes PBI aufgelistet.

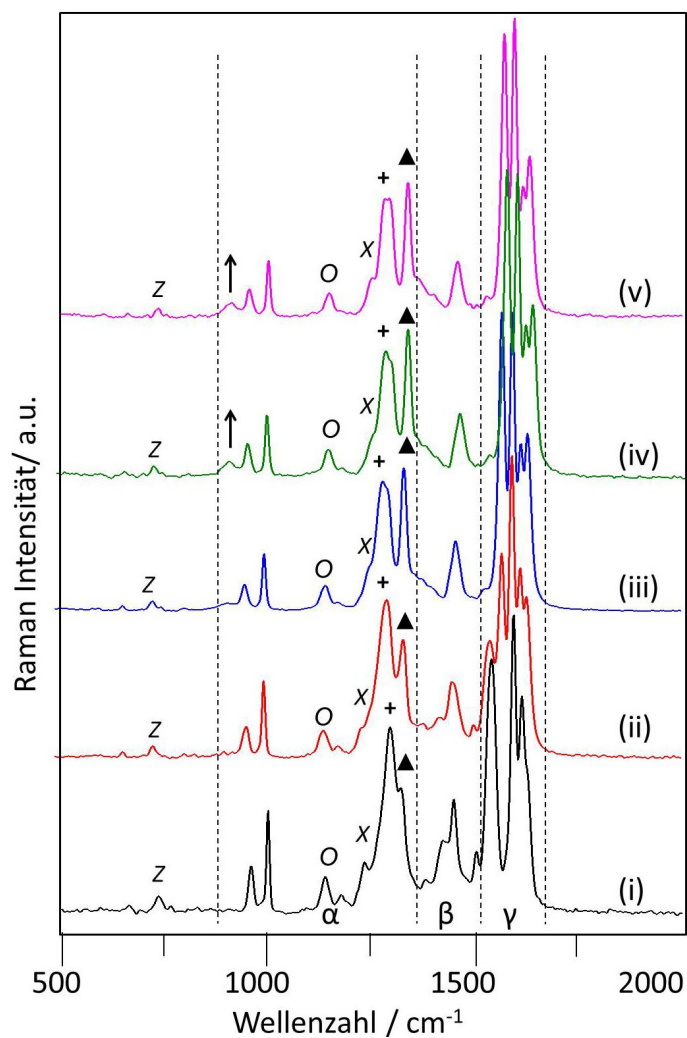


Abbildung A.8: Raman-Spektren von unvernetztem PBI mit verschiedenen Dotierungsgraden: (i) undotiert, (ii) 59 Gew.-%, (iii) 156 Gew.-%, (iv) 276 Gew.-% und (v) 369 Gew.-%.

Tabelle A.1: Zuordnung der Raman-Signale für trockenes und dotiertes PBI. Die Symbole werden in Abbildung A.8 benutzt. Die Intensität der Banden wird in Klammern genannt (s: schwach, m: mittel, st: stark, Sch: Schulter).

Bereich	Symbol	Wellenzahl in cm^{-1} in cm^{-1}	Wellenzahl in cm^{-1} in cm^{-1}	Zuordnung
		<i>PBI</i>	<i>Dotiertes PBI</i>	
	<i>Z</i>	735 (s)	737 (s)	<i>out-of-plane</i> C-H-Schwingung $\delta\text{C-H}$
	\uparrow	-	912 (s)	P(OH) ₃ -Schwingung von H ₃ PO ₄ $\nu_s\text{P(OH)}_3$
	#	959 (s)	953 (s)	Imidazolring- Schwingung
	*	999 (m)	1001 (m)	Benzolring- Schwingung
α	<i>O</i>	1138 (s)	1146 (s)	<i>in-plane</i> N-H-Schwingung $\nu\text{N-H}$
	<i>X</i>	1233 (s)	1249 (Sch)	C-C-Schwingung $\nu\text{C-C}$
	+	1294 (m)	1287 (m)	Imidazolring- Atmungsschwingung
	\blacktriangle	1319 (Sch)	1339 (m)	<i>in-plane</i> C-H-Schwingung $\delta\text{C-H}$
β		1422 (m), 1449 (m)	1458 (m)	Benzimidazol- Ringschwingung $\nu\text{C=C/C=N}$
γ		1541 (st), 1593 (st) 1612 (st) 1630 (Sch)	1570 (st), 1595 (st) 1614 (m) 1632 (m)	Benzimidazol- Ringschwingung $\nu\text{C=C/C=N}$

Wie in den ABPBI-Spektren entsteht auch in den PBI-Spektren mit zunehmendem Dotierungsgrad eine Bande bei 912 cm^{-1} , die $\nu_s\text{P}(\text{OH})_3$ der freien Phosphorsäure zugeordnet wird. In Abbildung A.9 ist die Intensität dieser Bande gegen den Dotierungsgrad aufgetragen. Im Vergleich dazu sind auch die Intensitätssteigerung der $\nu_s\text{P}(\text{OH})_3$ -Bande von vernetztem und unvernetztem ABPBI aufgetragen. PBI zeigt einen steileren Anstieg der Bandenintensität als ABPBI. In unvernetztem Polybenzimidazol ist bei gleichem Dotierungsgrad die Anzahl an freien Phosphorsäuremolekülen höher als in vernetztem Polybenzimidazol.

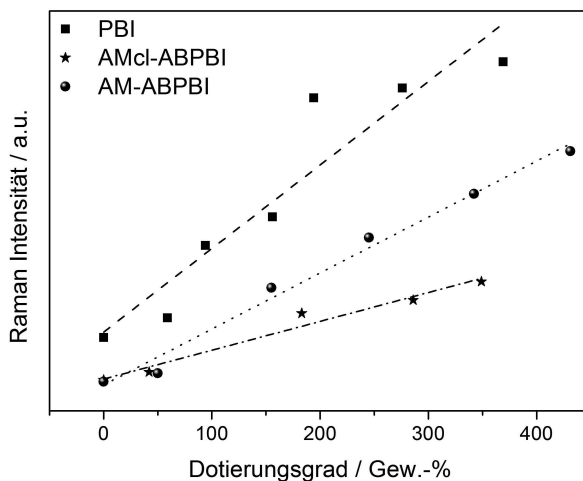


Abbildung A.9: Intensität der Raman-Bande bei 911 resp. 912 cm^{-1} in Abhängigkeit des Dotierungsgrads für PBI, vernetztes und unvernetztes ABPBI.

Abkürzungsverzeichnis

Akronyme

ABPBI	Poly(2,5-benzimidazol)
ATR	abgeschwächte Totalreflexion (<i>attenuated total reflection</i>)
a.u.	willkürliche Einheit (<i>arbitrary unit</i>)
BESSY	Berliner Elektronen-Speicherring für Synchrotronstrahlung
CCM	Katalysator-beschichtete Membran (<i>catalyst coated membrane</i>)
DTGS	Deutერიertes Triglycinsulfat
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
FT	Fourier-Transformation
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot(-Spektroskopie)
GDE	Gasdiffusionselektrode
GDL	Gasdiffusionsschicht (<i>gas diffusion layer</i>)
Gew.-%	Gewichtsprozent
HOR	Wasserstoffoxidaionsreaktion (<i>hydrogen oxydation reaction</i>)
HT-PEFC	Hochtemperatur-Polymerelektrolytbrennstoffzelle (<i>high temperature polymer electrolyte fuel cell</i>)
IR	Infrarot(-Spektroskopie)
MEA	Membran-Elektroden-Einheit (<i>membrane electrode assembly</i>)
MPL	Mikroporöse Schicht (<i>microporous layer</i>)
NASA	US-Bundesbehörde für Luft- und Raumfahrt (<i>National Aeronautics and Space Administration</i>)
NMR	Kernspinresonanz (<i>nuclear magnetic resonance</i>)
OCV	Offene Klemmspannung (<i>open cell voltage</i>)
ORR	Sauerstoffreduktionsreaktion (<i>oxygen reduction reaction</i>)
PBI	Poly[2,2-(m-phenylen)-5,5-bibenzimidazol]
PEMFC	Polymerelektrolytbrennstoffzelle (<i>polymer electrolyte membrane fuel cell</i>)
PFA	Perfluoralkoxy

A Anhang

PPA	Polyphosphorsäure (<i>polyphosphoric acid</i>)
PTFE	Polytetrafluoroethylen
TG	Thermogravimetrie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
Vol.-%	Volumenprozent

Griechische Formelzeichen

α	Polarisierbarkeit
δ	Beugungsschwingung
λ	Wellenlänge
$\lambda_{\text{H}_2/\text{Luft}}$	Stöchiometrie der Reaktanden Wasserstoff und Luft
μ	Viskosität
ν	Frequenz
ν	Streckschwingung
φ	Phase
σ	spezifische Protonenleitfähigkeit
σ_0	präexponentieller Faktor der Protonenleitfähigkeit
ω	Kreisfrequenz

Lateinische Formelzeichen

C	Kapazität
C_d	Doppelschichtkapazität
d	Dicke der dotierten Membran
E	Energie
E_a	Aktivierungsenergie
\vec{E}	Elektrisches Feld
h	Plancksches Wirkungsquantum
I	Intensität

$Im(Z)$	Imaginärteil der Impedanz
j	Stromdichte
j_{cross}	Stromdichteverlust durch Gas-Crossover
K_s	Dissoziationskonstante
l	Distanz zwischen den inneren Elektroden der Vierpunktmesszelle
L	Induktivität
$m_{dotiert}$	Gewicht der dotierten Membran
$m_{Säure}$	Gewicht der Säure
$m_{trocken}$	Gewicht der trockenen Membran
pK_b	Basenkonstante
p	Druck
p_{H_2O}	Wasserdampfpartialdruck
Q	Normalkoordinate einer Schwingung
R	Universelle Gaskonstante
R, R_{Ω}	Ohmscher Widerstand
R_{ct}	Durchtrittswiderstand
R_{diff}	Massentransportwiderstand
R_p	Protonenwiderstand der Elektrode
$Re(Z)$	Realteil der Impedanz
t	Zeit
T	Temperatur
T_D	Taupunkttemperatur
U	Spannung
w	Breite der dotierten Membran
x	Molenbruch
x	Anzahl der Säure-Moleküle pro Wiederholeinheit des Polymers
Z	Impedanz

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung einer HT-PEFC.	5
2.2	Zusammensetzung von hochkonzentrierten Phosphorsäurelösungen in Abhängigkeit des P_2O_5 -Gehalts.	9
2.3	Zusammensetzung der Orthophosphorsäure in Abhängigkeit der Zeit bei 176 °C und in Abhängigkeit des Wasserdampfpartialdrucks	10
2.4	Protonenleitung via Grotthus-Mechanismus in der Phosphorsäure.	11
2.5	Spezifische Protonenleitfähigkeit des Systems H_2O/P_2O_5 in Abhängigkeit der Konzentration und der Temperatur.	12
2.6	Viskosität der Phosphorsäure für verschiedene Konzentrationen in Abhängigkeit der Temperatur.	12
2.7	Molekulare Struktur von PBI.	13
2.8	Schematische Darstellung des Grotthuss-Mechanismus in der dotierten Membran.	16
2.9	Molekulare Struktur von ABPBI.	17
3.1	Schematischer Aufbau eines Thermogravimetrie-Geräts.	20
3.2	Ersatzschaltbild für die HT-PEFC.	23
3.3	Prinzip der Infrarot-Spektroskopie.	25
3.4	Schematischer Aufbau eines Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometers.	26
3.5	Energiezustände eines Moleküls, das mit Anregungslicht der Frequenz ν_A bestrahlt wird.	27
3.6	Schematischer Aufbau eines dispersiven und eines FT-Raman-Geräts.	27
3.7	Schematische Darstellung einiger Schwingungsmoden der Phosphorsäure.	28
3.8	Schematische Darstellung einiger Schwingungsmoden von PBI.	30
4.1	Schematische Darstellung des Aufbaus einer HT-PEFC Einzelzelle.	35
4.2	Polarisationskurve und $U(t)$ -Kurve einer Standard-Zelle.	39
4.3	Schematische Darstellung des Raman-Aufbaus.	41
4.4	Aufbau der Raman-Zelle.	42
4.5	Bohrung in der Bipolarplatte der Raman-Zelle.	42
4.6	MEA mit Loch in der kathodischen GDE.	43
4.7	$U(t)$ -Kurve und Polarisationskurve der Raman-Zelle.	43
4.8	Tomographie-Aufnahmen der MEA der Raman-Zelle.	44
4.9	Abschätzung der Fehler von Masse und Temperatur für thermogravimetrische Messungen am Beispiel der Phosphorsäure.	45
5.1	Thermogravimetrisches Signal von 85 %-iger Phosphorsäure.	47
5.2	Thermogravimetrisches Signal von unterschiedlich hoch konzentrierten Phosphorsäurelösungen und Temperatur an der Tangentenschnittstelle.	49
5.3	Massenverluste der Phosphorsäure in Abhängigkeit der Ausgangskonzentration.	49
5.4	Zusammensetzung der Phosphorsäure in Abhängigkeit ihrer Ausgangskonzentration am Start der Messung.	50
5.5	Zusammensetzung der Phosphorsäure in Abhängigkeit ihrer Ausgangskonzentration bei der jeweiligen Temperatur der Tangentenschnittstelle.	51

5.6	Zusammensetzung der Phosphorsäure in Abhängigkeit ihrer Ausgangskonzentration bei 160 °C und 200 °C.	52
5.7	Thermogravimetrisches Signal der undotierten ABPBI-Membran.	53
5.8	Thermogravimetrisches Signal einer mit 85 %-iger Phosphorsäure dotierten Membran.	54
5.9	Abhängigkeit des thermogravimetrischen Verhaltens der dotierten Membran von der Ausgangskonzentration des Dotierungsbads.	56
5.10	Start- und Endtemperatur des Plateaus im thermogravimetrischen Signal der dotierten Membran in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration des Dotierungsbads.	56
5.11	Abhängigkeit des Massenverlustes der dotierten Membran von der Ausgangskonzentration des Dotierungsbads.	57
5.12	Zusammensetzung der Dotierung der Membran in Abhängigkeit der Ausgangskonzentration des Dotierungsbads nach 1 h bei 200 °C.	58
5.13	Einfluss des Dotierungsgrads auf das thermogravimetrische Signal einer dotierten ABPBI-Membran.	59
5.14	Länge des Plateaus im thermogravimetrischen Signal der dotierten Membran in Abhängigkeit des Dotierungsgrads der Membran.	60
5.15	Massenverlust der dotierten Membran in Abhängigkeit des Dotierungsgrads.	60
5.16	Zusammensetzung der Dotierung der Membran in Abhängigkeit des Dotierungsgrades am Ende des Plateaus.	61
5.17	Spezifische Leitfähigkeit einer dotierten ABPBI-Membran in Abhängigkeit der Temperatur und des Dotierungsgrads bei unterschiedlichen Wasserdampfpartialdrücken.	63
5.18	Spezifische Leitfähigkeit von dotiertem ABPBI in Abhängigkeit von der relativen Feuchte.	64
5.19	Wasserdampfpartialdrücke bei sogenannten trockenen Bedingungen.	65
5.20	Spezifische Leitfähigkeit von dotiertem ABPBI bei trockenen Umgebungsbedingungen.	66
5.21	Spezifische Leitfähigkeit von dotierten ABPBI-Membranen unter trockenen Umgebungsbedingungen.	67
5.22	Spezifische Leitfähigkeit von dotiertem ABPBI in Abhängigkeit von der Zeit bei 160 °C.	67
5.23	Ohmscher Widerstand der Zelle bei dynamischen Betriebsbedingungen.	69
5.24	Ohmscher Widerstand der Zelle bei dynamischen Betriebsbedingungen mit unterschiedlichen Reaktanden.	71
5.25	Spezifische Leitfähigkeit der dotierten Membran im Zellbetrieb.	73
6.1	IR-Spektren von vernetztem ABPBI mit verschiedenen Dotierungsgraden und von 85 %-iger Phosphorsäure.	77
6.2	Schematische Darstellung einiger Schwingungsmoden von ABPBI.	77
6.3	Banden-Fit der IR-Banden der 85 %-igen Phosphorsäure anhand von Gauss-Kurven.	78
6.4	Raman-Spektren von vernetztem und unernetztem ABPBI mit verschiedenen Dotierungsgraden.	81
6.5	Schematische Darstellung einiger Schwingungsmoden von mit Phosphorsäure dotiertem ABPBI.	83
6.6	Intensität der Raman-Bande bei 911 cm^{-1} für vernetztes und unernetztes ABPBI in Abhängigkeit des Dotierungsgrads.	84
6.7	Differenzspektren von vernetztem ABPBI.	85

6.8	Messprogramm und Zeitabhängigkeit des Ohmschen Widerstands für <i>in situ</i> Raman Messungen.	87
6.9	<i>In situ</i> Raman-Emissionsspektren einer phosphorsäuredotierten Membran bei dynamischem Betriebsverhalten.	88
6.10	Basislinienkorrigiertes <i>in situ</i> Raman-Spektrum mit der 2. Ableitung.	89
6.11	Raman-Spektren von Phosphorsäure.	90
6.12	Intensitäten verschiedener Raman-Banden aufgetragen gegen die Zeit.	93
7.1	Abhängigkeit des Massenverlustes der reinen Säure und der dotierten Membran von der Ausgangskonzentration der Säure.	100
7.2	Leitfähigkeit der dotierten Membran bei verschiedenen Messbedingungen. . . .	103
A.1	Dotierungsverhalten von vernetztem und unvernetztem ABPBI.	121
A.2	Dotierungsgrad von vernetztem ABPBI in Abhängigkeit von der Konzentration des Säurebads.	122
A.3	Dotierungskurve von vernetztem ABPBI im offenen und geschlossenen System. .	123
A.4	Dotierungsgrad von vernetztem ABPBI in Abhängigkeit von der Konzentration des Säurebads.	124
A.5	Einfluss der Heizrate auf das thermogravimetrische Signal von 85 %-iger Phosphorsäure.	125
A.6	Einfluss verschiedener Heizraten auf das thermogravimetrische Signal einer dotierten ABPBI-Membran.	126
A.7	Dotierungskurve von unvernetztem PBI.	127
A.8	Raman-Spektren von unterschiedlich hoch dotierten PBI-Membranen.	128
A.9	Intensität der Raman-Bande von freier Phosphorsäure in Abhängigkeit des Dotierungsgrads für unterschiedliche Membranen.	130

Tabellenverzeichnis

2.1	Zusammensetzung von wässriger Phosphorsäure.	10
2.2	Dissoziationskonstanten K_s für Orthophosphorsäure bei 25 °C.	11
3.1	Zuordnung der Schwingungsmoden von Orthophosphorsäure in der Literatur.	29
3.2	Zuordnung der Schwingungsmoden von Di-, Tri- und Tetraphosphaten in der Literatur.	29
3.3	Zuordnung der Schwingungsmoden von Benzimidazol in der Literatur.	31
5.1	Aktivierungsenergie und spezifische Leitfähigkeit von dotierten ABPBI-Membranen.	64
5.2	Höchstster, zum Zeitpunkt t gemessener Widerstand, Sättigungswert und charakteristische Zeit des Ohmschen Widerstands bei verschiedenen Betriebsbedingungen unter H_2 /Luft-Fluss.	70
5.3	Höchstster, zum Zeitpunkt t gemessener Widerstand, Sättigungswert und charakteristische Zeit des Ohmschen Widerstands bei verschiedenen Betriebsbedingungen unter N_2/N_2 -Fluss.	71
5.4	Sättigungswert der protonischen Leitfähigkeit der dotierten Membran im Zellbetrieb bei verschiedenen Betriebsbedingungen.	72
6.1	Zuordnung der IR-Signale für 85 %-ige Phosphorsäure und trockenes und dotiertes ABPBI.	76
6.2	Zuordnung der Raman-Signale für trockenes und dotiertes ABPBI.	82
6.3	Zuordnung der Raman-Signale für verschiedene Phosphorsäurespezies.	91
6.4	Verschiebung der Raman-Signale für verschiedene Dissoziationsstufen der Phosphorsäure.	91
6.5	Zuordnung der <i>in-situ</i> Raman-Signale der dotierten Membran.	92
6.6	Intensitätssteigerung der <i>in-situ</i> Raman-Signale der dotierten Membran.	93
7.1	Untersuchte Systeme und verwendete Messmethoden.	97
7.2	Dotierungsgrad bei dem es zum Nachweis freier Phosphorsäure in der Membran kommt.	98
7.3	Verluste für reine Säure mit unterschiedlichen Konzentrationen und dotierte Membranen mit unterschiedlicher Konzentration des Dotierungsbades.	101
7.4	Messbedingungen der unterschiedlichen Leitfähigkeitsmessungen.	102
7.5	Hinweise auf Dehydratisierung der Phosphorsäure.	104
A.1	Zuordnung der Raman-Signale für trockenes und dotiertes PBI.	129

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wäre ohne die Hilfe von vielen Leuten nie zustande gekommen. Diesen möchte ich an dieser Stelle danken.

Als allererstes danke ich meinem Doktorvater Herrn Professor Lehnert für die Betreuung meiner Arbeit, die ständige Diskussionsbereitschaft und die immer offene Tür.

Ich danke Herrn Professor Schneider für die Übernahme des Zweitgutachtens, und Herrn Professor Wessling, der so nett war den Prüfungsvorsitz zu übernehmen. Ich danke auch meinem Institutsleiter Herrn Professor Stolten, der mir die Möglichkeit gab, an seinem Institut zu promovieren.

Im Laufe meiner Arbeit hatte ich sehr viel Hilfe im Labor und bei der Diskussion meiner Ergebnisse. Deswegen gilt mein großer Dank Jens Bohner, Matthias Prawitz, Birgit Schumacher, Dr. Wiebke Maier, Dr. Jürgen Wackerl, Dr. Klaus Wippermann, Dr. Fosca Conti und Dr. Carsten Korte. Besonders bedanken möchte ich bei Dr. Martina Nullmeier für die vielen Korrekturen und Diskussionen.

Ich hatte das große Glück, während meiner Promotion viele sehr nette Kollegen zu haben. Sowohl meinen Bürokollegen, als auch meinen „Büro-Gegenüber“-Kollegen und der Essensgruppe danke ich tausendmal für die tolle Atmosphäre und die gegenseitige Unterstützung. Danke Jen und Jan, ohne euch wäre alles doof.

Ein großes Dankeschön geht an meine Freunde, die trotz des Stresses und der wenigen Zeit, die ich für sie hatte, immer noch meine Freunde sind. Ihr seid die Besten!

Der größte Dank gebührt meiner Familie, ohne die das alles gar nicht möglich gewesen wäre.

Band / Volume 198

Material migration in tokamak plasmas with a three-dimensional boundary

R. Laengner (2013), vi, 140, XVII pp

ISBN: 978-3-89336-924-9

Band / Volume 199

Improved characterization of river-aquifer interactions through data assimilation with the Ensemble Kalman Filter

W. Kurtz (2013), xxv, 125 pp

ISBN: 978-3-89336-925-6

Band / Volume 200

Innovative SANEX process for trivalent actinides separation from PUREX raffinate

A. Sypula (2013), 220 pp

ISBN: 978-3-89336-927-0

Band / Volume 201

Transport and deposition of functionalized multi-walled carbon nanotubes in porous media

D. Kasel (2013), 103 pp

ISBN: 978-3-89336-929-4

Band / Volume 202

Full-waveform inversion of surface ground penetrating radar data and coupled hydrogeophysical inversion for soil hydraulic property estimation

S. Busch (2013), 112 pp

ISBN: 978-3-89336-930-0

Band / Volume 203

**Politikszzenarien für den Klimaschutz VI –
Treibhausgas-Emissionsszenarien bis zum Jahr 2030**

Advances in Systems Analysis 5

P. Hansen, S. Gores und F. Chr. Matthes (Hrsg.)

(2013), XX, 257 pp

ISBN: 978-3-89336-932-4

Band / Volume 204

Effect of Composition, Microstructure and Component Thickness on the Oxidation Behaviour of Laves Phase Strengthened Interconnect Steel for Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)

C. Asensio Jimenez (2014), 210 pp

ISBN: 978-3-89336-935-5

Band / Volume 205

Airborne VOC measurements on board the Zeppelin NT during the PEGASOS campaigns in 2012 deploying the improved Fast-GC-MSD System

J. Jäger (2014), VIII, 182 pp

ISBN: 978-3-89336-936-2

Band / Volume 206

Pulvermetallurgische Funktionsbauteile aus NiTi- und NiTi-X Legierungspulvern

M. Bitzer (2014), III, 144 pp

ISBN: 978-3-89336-937-9

Band / Volume 207

Zinkoxid: Einfluss von Dotierung und Legierungen auf elektro-optische Eigenschaften, auf das Ätzverhalten und auf die Tempornachbehandlung

M. Warzecha (2014), 8, vii, 170 pp

ISBN: 978-3-89336-938-6

Band / Volume 208

SGSreco - Radiologische Charakterisierung von Abfallfässern durch Segmentierte γ -Scan Messungen

T. H. Krings (2014), ix, 181, XI

ISBN: 978-3-89336-945-4

Band / Volume 209

Kühlkonzepte für Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen-Stacks

J. Supra (2014), III, 191 pp

ISBN: 978-3-89336-946-1

Band / Volume 210

Eigenschaften des Phosphorsäure-Polybenzimidazol-Systems in Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen

A. Majerus (2014), viii, 141 pp

ISBN: 978-3-89336-947-8

Weitere **Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich** unter
<http://www.zb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>



Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 210
ISBN 978-3-89336-947-8

